

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ  
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

Факультет електроніки  
(повна назва інституту/факультету)

Кафедра мікроелектроніки  
(повна назва кафедри)

«На правах рукопису»  
УДК \_\_\_\_\_

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ О.В. Борисов  
(підпис) (ініціали, прізвище)

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2019 р.

## Магістерська дисертація

на здобуття ступеня магістра

зі спеціальності \_\_\_\_\_ 153 “Мікро- та наносистемна техніка” \_\_\_\_\_  
(код і назва)

на тему: Оксиди металів для фотовольтаїки, сформовані магнетронним методом.

Виконав (-ла): студент (-ка) II курсу, групи ДП-82мп  
(шифр групи)

\_\_\_\_\_ Венгер Олександр Анатолійович \_\_\_\_\_  
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Науковий керівник доц., к.т.н. Іващук Анатолій Васильович \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Консультант з нормоконтролю доц., к.т.н. Орлов А.Т. \_\_\_\_\_  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Консультант з інформаційних питань ст. викл., к.т.н. Діденко Ю.В. \_\_\_\_\_  
(назва розділу) (науковий ступінь, вчене звання, прізвище, ініціали) (підпис)

Рецензент доц., к.т.н. Витязь Олег Олексійович \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що у цій магістерській  
дисертації немає запозичень з праць інших  
авторів без відповідних посилань.

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Київ – 2019 року

**Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут  
імені Ігоря Сікорського»**

Інститут (факультет) \_\_\_\_\_ електроніки  
(повна назва)

Кафедра \_\_\_\_\_ мікроелектроніки  
(повна назва)

Рівень вищої освіти – другий (магістерський)

Спеціальність \_\_\_\_\_ 153 Мікро- та наносистемна техніка  
(код і назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ О.В. Борисов  
(підпис) (ініціали, прізвище)

«\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на магістерську дисертацію студенту**

Венгеру Олександрю Анатолійовичу  
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема дисертації Оксиди металів для фотовольтаїки, сформовані магнетронним методом.

науковий керівник дисертації Іващук Анатолій Васильович, доц., к.т.н. ,  
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2019 р. № \_\_\_\_\_

2. Термін подання студентом дисертації

3. Об'єкт дослідження Тонкі плівки оксидів металів для фотовольтаїки

4. Предмет дослідження Електричні та оптичні характеристики тонких плівок оксидів металів, сформованих магнетронним методом

5. Перелік завдань, які потрібно розробити 1.) Розробити технологію синтезу тонких плівок оксидів металів, сформованих магнетронним методом. 2.) Дослідити вплив технологічних режимів синтезу на електричні властивості тонких плівок оксидів металів. 3.) Дослідити вплив технологічних режимів синтезу на оптичні властивості тонких плівок оксидів металів.

6. Орієнтовний перелік ілюстративного матеріалу 1.) Таблиця параметрів оксидів металів для фотовольтаїки. 2.) Дослідження електричних характеристик. 3.) Дослідження оптичних характеристик.

7. Орієнтовний перелік публікацій Спектральні характеристики просвітлюючого покриття ІТО для радіаційно-стійких фотоелектричних перетворювачів.

8. Консультанти розділів дисертації\*

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

9. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_

#### Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання магістерської дисертації	Термін виконання етапів магістерської дисертації	Примітка
1.	Аналітичний огляд	7.09.19	
2.	Методи нанесення плівок	9.10.19	
3.	Розробка технології	30.10.19	
4.	Дослідження характеристик плівок	15.11.19	
5.	Обговорення результатів	26.11.19	
6.	Написання магістерської дисертації	30.11.19	

Студент

\_\_\_\_\_ (підпис)

О.А. Венгер

\_\_\_\_\_ (ініціали, прізвище)

Науковий керівник дисертації

\_\_\_\_\_ (підпис)

А.В. Іващук

\_\_\_\_\_ (ініціали, прізвище)

\* Консультантом не може бути зазначено наукового керівника магістерської дисертації.

## РЕФЕРАТ

Роботу викладено на 99 сторінках, вона містить 5 розділів, 35 ілюстрації, 24 таблиць і 56 джерел в переліку посилань.

Об'єктом дослідження є тонкі плівки оксидів  $ZnO$  і  $ITO$ .

Предмет роботи – дослідження вольт-амперних, температурних та спектральних характеристик тонких плівок  $ITO$  і  $ZnO$ , які сформовані магнетронним методом, при різних технологічних режимах.

Мета роботи – розробка технологічного режиму нанесення тонких плівок  $ZnO$  і  $ITO$  для застосування їх в фотоелектричних перетворювачах.

В першому розділі подано літературний огляд, в якому аналізуються проблеми використання тонких плівок оксидів металів у якості захисних, просвітлюючих і провідних шарів для ФЕП.

В другому розділі роботи подано огляд матеріалів, які можна використовувати у вигляді тонких просвітлюючих покриттів, а також їх застосування.

В третьому розділі приводяться фізичні, хімічні і електрохімічні методи нанесення оптичних покриттів, їх переваги та недоліки.

В четвертому розділі представлено процес отримання, а також результати досліджень вольт-амперних, температурних та спектральних характеристик тонких плівок  $ZnO$  і  $ITO$ .

В п'ятому розділі розроблено стартап-проект, для запуску масштабного виробництва тонких плівок  $ITO$  для космічних апаратів.

Абробація результатів дисертації проводилась на онлайн-конференції:

Венгер О.А., Спектральні характеристики просвітлюючого покриття  $ITO$  для радіаційно-стійких фотоелектричних перетворювачів / Венгер О.А., Душейко М.Г., Іващук А.В. // IV Всеукраїнська науково-практична

конференція «Енергоефективність: наука, технології, застосування», Київ,  
частина I ст. 15-18

ТОНКІ ПЛІВКИ, ФОТОЕЛЕКТРИЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ,  
ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ, ОКСИД ЦИНКУ, ІТО,  
СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ.

## ABSTRACT

The work is spread over 99 pages, it contains 5 sections, 35 illustrations, 24 tables and 36 sources in the list of references.

The object of study is thin films of ZnO and ITO oxides.

The subject of study is the study of current-voltage, temperature and spectral characteristics of ZnO and ITO thin films, which are formed by the magnetron method, at different technological modes.

The purpose of the work is to develop a technological regime of deposition of ZnO and ITO thin films for use in photoelectric converters.

The first section provides a literature review that examines the problem of the use of thin films of metal oxides in the form of protective, illuminating and conductive layers for PEC.

The second section of the paper provides an overview of the materials that can be used in the form of thin illuminating coatings, as well as their application.

The third section describes the physical, chemical and electrochemical methods of optical coatings, their advantages and disadvantages.

In the fourth section, the process of obtaining, as well as the results of studies of current-voltage, temperature and spectral characteristics of ZnO and ITO thin films are presented.

The fifth section is a startup project to launch large-scale production of thin ITO films for spacecraft.

The abstract of the dissertation was carried out at an online conference:

Venher O.A., Spectral characteristics of ITO illumination coating for radiation-resistant photoelectric converters / Venher O.A., Dusheiko M.G., Ivashchuk A.V. // IV All-Ukrainian Scientific and Practical Conference "Energy Efficiency: Science, Technology, Application", Kiev, part I 15-18 p.

THIN FILMS, PHOTOELECTRIC ELEMENT, PHOTOELECTRIC CONVERTERS, ZINC OXIDE, ITO, SPECTRAL CHARACTERISTICS.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ .....	10
ВСТУП .....	11
РОЗДІЛ 1. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ДЛЯ СОНЯЧНИХ БАТАРЕЙ КОСМІЧНИХ АПАРАТІВ .....	14
1.1. Конструкція сонячного елемента .....	14
1.2. Етапи виготовлення .....	16
1.3. Критерії якості виготовлення сонячних елементів .....	17
1.4. Радіаційний вплив на сонячні батареї космічних апаратів .....	19
<b>Висновки до розділу:</b> .....	23
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОСВІТЛЮЮЧИХ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ .....	24
2.1. Типи покриттів і їх призначення .....	24
2.2. Прозорі провідні оксидні покриття .....	25
2.3. ІТО .....	26
2.4. Оксид цинку .....	27
2.5. Застосування просвітлюючих провідних оксидних покриттів .....	29
<b>Висновки до розділу:</b> .....	31
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ .....	32
3.1. Фізичні способи нанесення покриттів .....	32
3.1.1. Методи, які ґрунтуються на випаровуванні мішені .....	33
3.1.2. Методи, які ґрунтуються на розпорошенні мішені .....	42
3.2. Хімічні способи нанесення покриттів .....	45
3.2.1. Газофазні методи осадження плівок .....	46
3.2.2. Осадження плівок з рідких розчинів прекурсорів .....	54
3.2.3. Метод золь-гель .....	56
3.2.4. Осадження плівок з істинних розчинів .....	60
3.2.5. Порошковий метод .....	61
3.3. Електрохімічні методи осадження плівок .....	62
<b>Висновки до розділу:</b> .....	64
РОЗДІЛ 4. ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ .....	66



4.1. Вакуумна установка УВН-70А1 .....	66
4.1. Вольт-амперні характеристики плівок <i>ITO</i> .....	71
4.3. Температурні характеристики плівок <i>ITO</i> .....	74
4.4. Спектральні характеристики плівок <i>ZnO</i> і <i>ITO</i> .....	78
<b>Висновки до розділу:</b> .....	82
<b>РОЗДІЛ 5. РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ</b> .....	83
5.1. Опис ідеї проекту .....	83
5.2. Технологічний аудит ідеї проекту .....	84
5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту .....	84
5.4. Розроблення ринкової стратегії проекту .....	88
5.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту .....	89
<b>Висновки до розділу:</b> .....	91
<b>ВИСНОВКИ</b> .....	92
<b>ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ</b> .....	94

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ  
ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ППО- Прозорі провідні оксиди

ФЕП- фотоелектричний перетворювач

ТКО- температурний коефіцієнт опору

КА- космічний апарат

СЕ- сонячний елемент

СБ- сонячна батарея

## ВСТУП

Сонячна енергетика - одна з найбільш перспективних напрямків розвитку відновлюваних джерел енергії. За оцінками фахівців до 2100 року сонце стане домінуючим джерелом енергії на планеті (рисунок 1.), вже зараз у багатьох країнах, сонячна енергетика отримала активну державну підтримку і стрімко розвивається. Досвід цих країн показує, що при певних кліматичних, економічних та політичних умовах сонячна енергетика вже сьогодні може стати реальним конкурентом традиційній енергетиці .

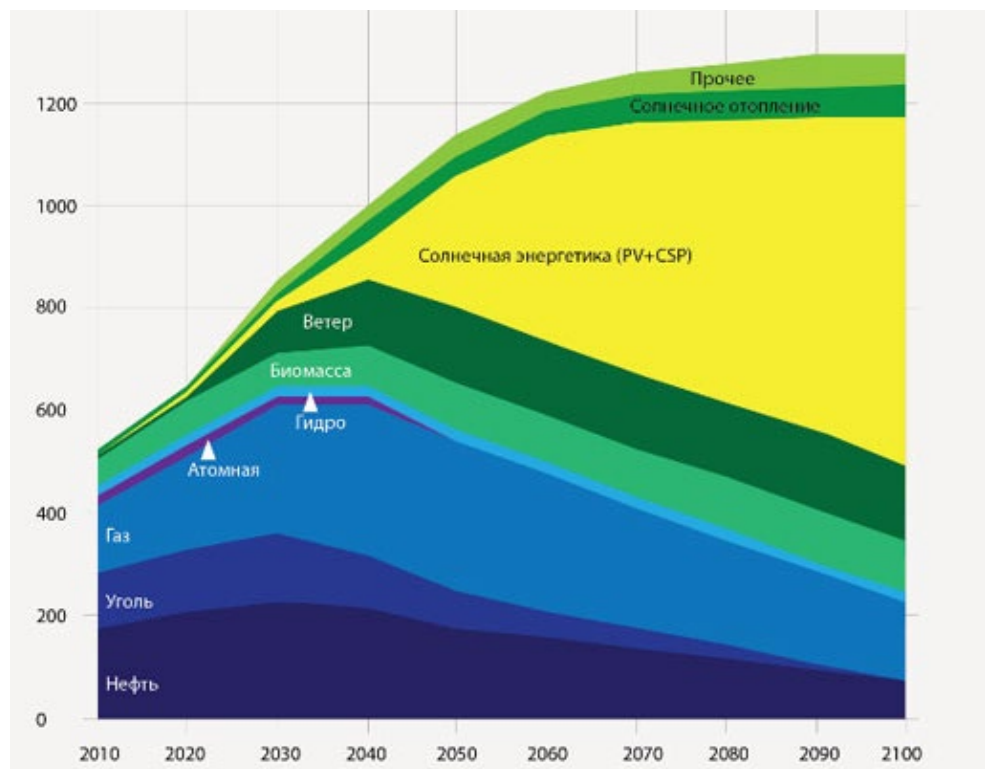


Рисунок 1. - Перспективи світового енергобалансу [1]

Кількість сонячної енергії, що надходить на Землю, перевищує енергію всіх світових запасів нафти, газу, вугілля та інших енергоресурсів, в тому числі - поновлюваних. Використання всього лише 0,0125% сонячної енергії могло б забезпечити всі сьогоdnішні потреби світової енергетики, а використання 0,5% повністю задовільнить потреби в майбутньому. Потенціал сонячної енергії настільки великий, що тієї її частини, яка

надходить на Землю за хвилину, досить для задоволення поточних енергетичних потреб людства протягом року [1].

Основним бар'єром, що перешкоджає широкому впровадженню сонячних елементів, є висока вартість вироблюваної ними електроенергії. Щоб фотовольтаїка мала можливість конкурувати з викопними джерелами енергії, ціна на її електроенергію повинна бути знижена в 5 ... 10 разів.

Перспективним напрямком зниження вартості фотовольтаїчної електроенергії є застосування прозорих провідних оксидів (ППО), що дозволить істотно знизити вартість кінцевої продукції.

Прозорі провідні оксиди - це матеріали, що поєднують хорошу здатність до оптичного пропускання та високу електропровідність.

Такі властивості реалізуються при використанні плівок сильнолегованих широкозонних оксидів (найчастіше оксидів металів), металевих тонких плівок, плівок легованих органічних полімерів або нітридів металів.

Шари ППО ( $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $ITO$ ,  $In_2O_3$ ) широко застосовуються в «прозорій» електроніці, де вони використовуються для поліпшення струмознімання, для зміни оптичних властивостей (наприклад, для узгодження коефіцієнтів заломлення), а також для створення дифузійного бар'єру. Найбільш широко дослідженими і використовуваними в електроніці прозорими провідними оксидами є оксид олова ( $SnO_2$ ), ІТО ( $In_2O_3 + SnO_2$ ) і оксид цинку ( $ZnO$ ) (таблиці 1.).

Таблиця 1. – Характеристики ППО[1]

Матеріал	Ширина забороненої зони (eV)	Провідність ( $\text{См} \cdot \text{см}^{-1}$ )	Концентрація електронів ( $\text{см}^{-3}$ )	Рухливість ( $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ )
$In_2O_3$	3,75	10 000	> 1021	35
$ZnO$	3,35	8000	> 1021	20
ІТО	3,6	5000	> 1020	15

Варто відзначити, що всі ці матеріали мають n-тип провідності і є сильно виродженими напівпровідниками.

Однією з областей широкого застосування ППО є космічна промисловість, адже саме ППО використовуються в якості захисного покриття сонячних елементів, оскільки саме сонячні батареї отримують найбільшої шкоди від іонізуючого випромінювання, під час виведення космічного апарату на орбіту, а особливо під час перебування на ній.

На орбіті на сонячні елементи (СЕ) космічних апаратів (КА) найбільше впливають:

- УФ-випромінювання сонячних спалахів;
- протони сонячних спалахів;
- електрони і протони радіаційних поясів Землі;
- атомарний кисень.

Традиційним захистом сонячних батарей від іонізуючого випромінювання є використання захисного покриття, яке здатне поглинати енергії випромінювання будь-якого типу, а також повинне мати високу радіаційно-оптичну стійкість, адже якщо ці умови не будуть виконані це призведе до оптичної деградації сонячних елементів, і відповідно сам КА [2].

## РОЗДІЛ 1. ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ ДЛЯ СОНЯЧНИХ БАТАРЕЙ КОСМІЧНИХ АПАРАТІВ

### 1.1. Конструкція сонячного елемента

Фотоелектричні перетворювачі, сонячні елементи або сонячні панелі — це напівпровідникові вироби, які здатні перетворювати сонячне випромінювання в електричний струм. Існують різні технології виготовлення сонячних елементів, конструкція яких відрізняється фізичними принципами перетворення, а також конструкцією. За принципом дії всі фотоелементи можна поділити на два класи. До першого класу відносяться фотоелементи, які ґрунтуються на зовнішньому фотоелекті (вакуумні і газонаповнені), до другого - фотоелементи із заперним шаром, робота яких заснована на внутрішньому фотоелекті. З енергетичної точки зору, найбільш ефективними пристроями для перетворення сонячної енергії в електричну є напівпровідникові фотоелектричні перетворювачі (ФЕП), оскільки це прямий, одноступінчастий перехід енергії. [1]

А найбільш досконалими з існуючих напівпровідникових фотоелектричних перетворювачів у наш час є кремнієві. Вибір кремнію в якості вихідного матеріалу зумовлений низкою факторів. По-перше, кремній є найбільш поширеним після кисню елементом на Землі і виробництво його відносно добре освоєно. По-друге, як показує теорія, для сонячного спектру найбільша вихідна електрична потужність виходить у фотоперетворювачів, виготовлених з тих напівпровідників, ширина забороненої зони якої лежить в межах 1 – 1,5 еВ. По-третє, кремнієві фотоперетворювачі вельми підходять для використання сонячного випромінювання за своєю спектральною чутливістю. По-четверте, в порівнянні, наприклад, з германієвими приладами кремнієві менш чутливі до температури коливань.[2] І на кінець, кремній дозволяє досягти мінімальних втрат на відбитті. Його дуже легко утворюючи поверхневі оксидні плівки мають абсолютну прозорість і мають проміжний коефіцієнт заломлення між коефіцієнт заломлення кремнію і навколишнього

середовища, що зменшує відбиття світла безпосередньо від поверхні самого кремнію.

Найпростіший ФЕП, який використовується в сонячній батареї, являє собою плоский діод, схематично зображений на рис. 1.1. Він зазвичай виготовляється з пластини кремнію з питомим опором  $0,1\text{--}100\text{ Ом}\cdot\text{см}$   $n$ - або  $p$ -типу провідності. Товщина пластини становить  $\sim 100\text{--}500\text{ мкм}$ . Тонкий ( $0,1\text{--}3\text{ мкм}$ ) високолегований шар з провідністю зворотного типу формується на полірованій фронтальній поверхні пластини. Сонячне світло потрапляє в об'єм приладу крізь поверхню ФЕП, яка зазвичай покривається просвітлюючою плівкою.[1,4]

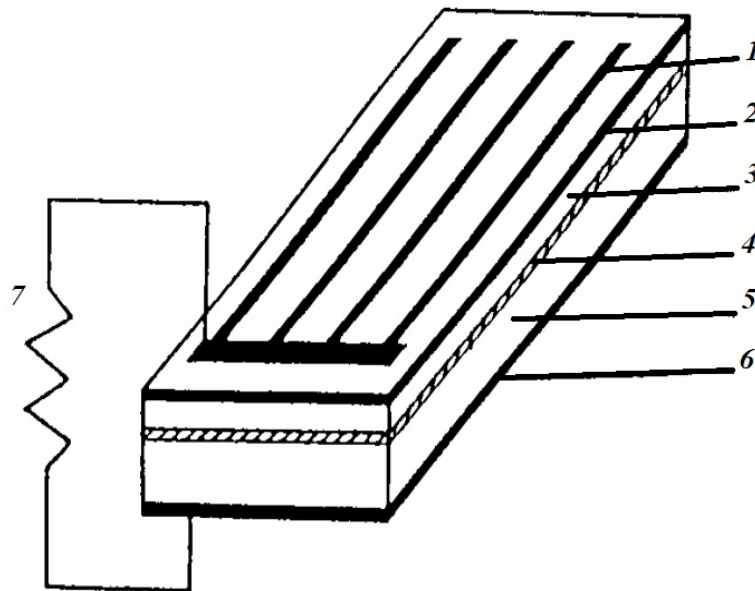


Рисунок 1.1. Конструкція сонячного елемента [4]:

1- контакт до легованого шару; 2-просвітлююче покриття; 3-легований шар ; 4- область  $p$ - $n$  переходу; 5- область бази; 6- до базової області; 7- зовнішнє електричне коло.

Шар  $p$ - $n$  переходу перешкоджає переходу надлишкових електронів з шару « $n$ » в шар « $p$ », де електронів не вистачає. Якщо підключити до подібного напівпровідника зовнішнє джерело живлення ( «+» до « $p$ » і «-» до

« $n$ »), то зовнішнє електричне поле змусить електрони подолати замикаючу зону і через провідник потече струм.

Щось подібне відбувається і при дії сонячного випромінювання на сонячний елемент. Коли фотон світла влітає в шари « $n$ » і « $p$ », він передає свою енергію звільненим електронам (що знаходиться на зовнішній оболонці атомів), а на їх місці з'являється дірка. Електрони з отриманою енергією вільно долають зону  $p$ - $n$  переходу напівпровідника і переходять із шару « $p$ » в шар « $n$ », а дірки, навпаки, переходять із шару « $n$ » в шар « $p$ ».

Перехід електронів з області « $p$ » в область « $n$ » і дірок з області « $n$ » в область « $p$ » також сприяють електричні поля позитивних зарядів, що знаходиться в зоні « $n$ » провідника і негативних - в зоні « $p$ », які ніби втягують в себе, одні - електрони, інші - дірки. У підсумку, шар « $n$ » набуває додатковий негативний заряд, а « $p$ » - позитивний. Результатом цього явища буде поява в напівпровіднику різниці потенціалів (напруги) між двома пластинами[3].

Сила електричного струму, який може генерувати сонячний елемент, змінюється пропорційно кількості захоплених поверхнею фотоелемента фотонів. У свою чергу, цей показник, також залежить від багатьох додаткових чинників: інтенсивності світлового випромінювання, площі фотоелемента, часу експлуатації, ККД пристрою, залежить від температури (при її підвищенні, провідність фотоелемента значно падає).[1]

## 1.2. Етапи виготовлення

Технологічний ланцюжок виготовлення сонячного елемента:

1) контроль якості кремнієвого злитка (діаметр злитка може перевищувати 15 см, а довжина — більше півметра);

2) розподіл на пластини (товщина їх зазвичай 0,5 мм; через різання утворюються дефекти, які потім видаляють шляхом полірування та (або) травленням поверхні);



- 3) знежирення та очищення;
- 4) механічна поліровка (замість цього, як правило, використовують хімічну поліровку на велику глибину);
- 5) травлення;
- 6) остаточне очищення (в розчинах  $HCl - H_2O$  і  $HF$ );
- 7) проведення двосторонньої дифузії фосфором (з суміші газів  $PH_3 + Ar + O_2$  при  $865\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 15 хв);
- 8) видалення склоподібного шару дифузанта шляхом травлення в  $HF$ ;
- 9) осадження  $Al$  товщиною 50 нм на тильну поверхню методом випаровування у вакуумі;
- 10) проведення дифузії  $Al$  (для створення  $p^+$  – шару) при  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 15 хв (через  $n$  – шар на тильній поверхні);
- 11) маскування для створення малюнка струмоз’ємної сітки (з допомогою фотолітографії або тіньової маски);
- 12) осадження  $Ti, Pd$  і  $Ag$  на лицьову та тильну площини;
- 13) видалення маски;
- 14) заключний відпал контактів приблизно при  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 10 хв;
- 15) занурення в припій;
- 16) осадження просвітлюючого покриття (наприклад,  $ITO$ );
- 17) різка на прямокутники і обробка торців;
- 18) контроль якості сонячних батарей. [5]

### 1.3. Критерії якості виготовлення сонячних елементів

По якості зовнішньої обробки батареї, можна судити про якість її виготовлення в цілому. Аналізуючи за окремими показниками якості батареї,

можна зробити висновок придатна вона чи ні. Показники якості можуть бути, як і функціональні, так і за зовнішнім виглядом. Функціональні показники вказують вплив (або можуть це робити в процесі експлуатації) на характеристики, термін служби або надійність батареї, щодо показників зовнішнього вигляду, то вони цього впливу не надають. До такої групи відносяться той чи інший показник - залежить від особливостей конструкції батареї, від того, в яких умовах вона буде працювати, тобто від конкретного призначення батареї. Для визначення якості виготовлення батареї в кожному окремому випадку, зазвичай використовують наступні показники[6].

Розклеювання сонячних елементів. Тріщину можна віднести до показників зовнішнього вигляду, якщо вона розділила лицьовій і задній контакти таким чином, що вони не виявлялися електрично роз'єднаними внаслідок дублювання електричних з'єднань, у всіх інших випадках тріщини в різній мірі функціональні. Деякі тріщини не погіршують електричні характеристики сонячних елементів. Якщо в процесі експлуатації у зв'язку з механічними навантаженнями і термоциклювання, тріщини в напівпровідниках можуть збільшуватись і пройти через площу, яка зайнята контактом, пізніше це може призвести до зміни характеристик елементів[7].

Розтріскування покриттів (космічних батарей). Такі тріщини відносять до показників зовнішнього вигляду. Радіаційні захисні властивості і типові характеристики батарей тріщини не погіршують. Однак, якщо радіаційна захист недостатній, деградація одного елемента може спричинити за собою деградацію всього ланцюжка, а пізніше і всієї сонячної батареї [8].

Розтріскування покриттів (наземних батарей), які забезпечують захист від вологи і механічних пошкоджень, в більшості випадків відносяться до функціональних показників.

Відколи елементів і покриттів (у космічних батарей). У батарей призначених для роботи на орбітах, допускається невелике число відколів,

але це число, на сам перед, залежить від запасу потужності батарей, а також від імовірності пошкоджень від протонів. Щодо польотів в радіаційних поясах дефекти покриттів не допускаються. Дефект на окремому елементі може бути причиною деградації всієї сонячної батареї[9].

Варіації колірних відтінків. Сонячні елементи, а також покриття можуть мати різні колірні відтінки, якщо їх розглядати під великим кутом від нормалі до поверхні. Це явище можна відносити до показників по зовнішньому вигляду.

Відшарування покриттів. Тут враховують часткові відшарування покриттів від сонячних елементів, бульбашки і порожнини в шарі з клеєм. Невелика кількість таких дефектів допустиму, але їх кількість залежить від запасу потужності батареї, важкості механічних навантажень, агресивності навколишнього середовища. При різних температурних впливах можуть виникати невеликі відшарування, і в процесі експлуатації їх число може зростати[8].

Напливи клею. Якщо клей потрапляє у зазори між елементами і шинками, може змінюється зовнішній вигляд модуля або навіть групи, якщо клей залишається досить гнучким у всьому робочому (або неробочому) діапазоні температур батареї. Зазвичай при температурі нижче  $-100^{\circ}\text{C}$  клей стає твердим і крихким і може викликати розриви і тріщини в елементах. Якщо напливи клею на передню поверхню покриття досить значні, це може викликати затінення сонячного елемента, але якщо напливи не значні, то вони інколи можуть і не заподіювати шкоди, що можуть призвести до зниження вихідної потужності батареї.[7]

#### 1.4. Радіаційний вплив на сонячні батареї космічних апаратів

Системи енергопостачання відіграють найважливішу роль у забезпеченні функціонування КА. На більшості сучасних КА електрична енергія для живлення бортових систем виробляється завдяки сонячним

батареям, які збираються з великого числа фотоелектричних перетворювачів (ФЕП), виготовлених з монокристалічного кремнію. Розширюється застосування ФЕП з арсеніду галію (*GaAs*), які мають вищу ефективність та радіаційну стійкість [9].

Найбільш шкідливу дію на ФЕП надають протони РПЗ і СКП. В результаті їх впливу погіршуються параметри вольт-амперної характеристики ФЕП: струму короткого замикання та напруги розімкнутого кола – і, відповідно, знижується електрична потужність. Для захисту ФЕП від радіаційного ушкодження їхню поверхню закривають тонкими (100 – 200 мкм) пластинами, виготовленими зі спеціального скла, яке поглинає більшу частину потоку протонів, але пропускає практично без ослаблення потік сонячного світла. Необхідні властивості має спеціальне скло з добавками оксидів церію, які створюють пастки для утворених при опроміненні електронів і дірок, перешкоджаючи тим самим виникненню центрів забарвлення в склі [9].

В даний час при створенні сонячних батарей КА починають застосовуватися високоефективні багатошарові каскадні ФЕП. Такі перетворювачі містять 3-5 *p-n*-переходів, сформованих в шарах напівпровідникових матеріалів різного складу. Матеріали вибираються таким чином, що близький до освітлюваної поверхні шар поглинає короткохвильове сонячне випромінювання, а по мірі віддалення шарів від поверхні довжина хвилі поглинутого випромінювання збільшується. В результаті досягається більш повне використання сонячного спектру і, відповідно, підвищення ефективності ФЕП.[10]

Радіаційний вплив на ФЕП можна охарактеризувати коефіцієнтом пошкодження  $K_{\tau}$ , який пов'язує зміну часу життя неосновних носіїв з величиною флюенса впливаючих частинок  $\Phi$ :

$$\tau^{-1} = \tau_0^{-1} + K_{\tau} \cdot \Phi, \quad (1)$$

де  $\tau_0$  і  $\tau$  час життя носіїв до і після опромінення.

Оскільки в експериментах зазвичай вимірюється дифузійна довжина носіїв  $L$ , аналогічним чином вводиться коефіцієнт пошкодження  $K_L$ :

$$L^{-2} = L_0^{-2} + K_L \cdot \Phi \quad (2)$$

Таблиця 1.1. Відносна ефективність пошкодження ФЕП електронами і протонами з різними енергіями [7].

Вид частинки	Енергія, МеВ	Відносна величина коефіцієнта $K_L$
Електрони	0,5	0,3
	1	1
	2,5	5
	10	9,2
Протони	1	$4,5 \cdot 10^4$
	6,3	$10^4$
	30	$5 \cdot 10^3$
	100	$2,3 \cdot 10^3$

Застосування коефіцієнта пошкодження  $K_L$  дозволяє встановити еквівалентність між впливом характеристики ФЕП як частинок одного виду з різною енергією, так і частинок різних видів.

Зазвичай втрата потужності сонячної батареї із захисним склом за рахунок впливу космічної радіації вимірюється частками відсотка на рік, однак під час потужних сонячних спалахів, генеруючих протони СКП, можуть відбуватися різкі зниження потужності на 1-3%, як це показано на рис. 1.2.

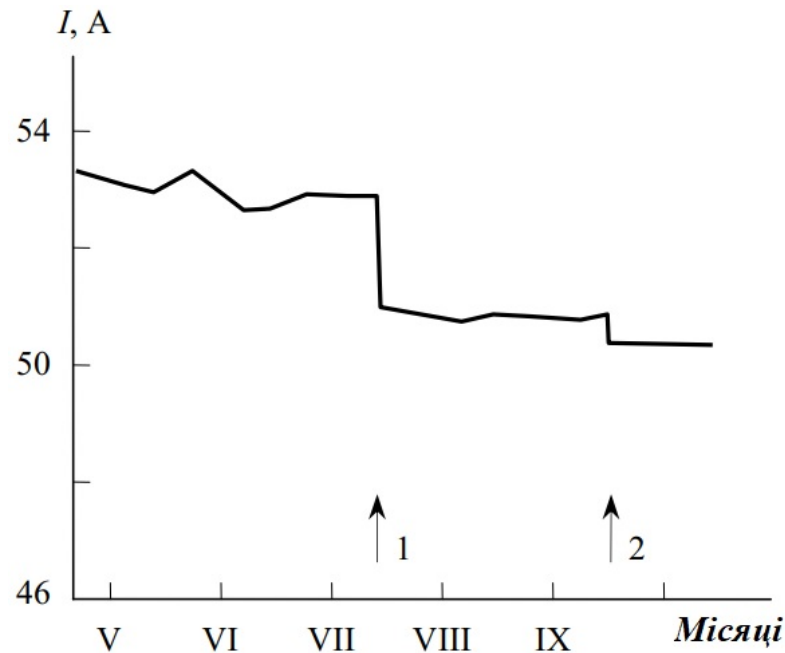


Рисунок 1.2. Графік змінення струму сонячних батарей КА при виникненні сонячних спалахів (стрілками вказані моменти спалахів) [10]

Основною причиною погіршення характеристик ФЕП під дією космічної радіації є зменшення часу життя неосновних носіїв  $\tau$ . При опроміненні ФЕП в першу чергу змінюється величина  $\tau$  в базовій області. Вихідна величина цього параметра зазвичай перевищує кілька мікросекунд. В легованому шарі час життя  $\tau$ , становить  $\sim 10^{-9}$ с, зменшується лише при високих потоках опромінення. Зниження  $\tau$  обумовлено зростанням швидкості об'ємної рекомбінації внаслідок виникнення радіаційних дефектів, що мають глибокі енергетичні рівні в забороненій зоні. Ймовірність рекомбінації неосновних носіїв в опроміненому напівпровіднику, рівна  $1 / \tau$ , складається з ймовірності рекомбінації через центри, що існували до опромінення, і центри, створені іонізуючим випромінюванням.

Крім методики зменшення радіаційних впливів на ФЕП з допомогою захисного скла, є можливість підвищення радіаційної стійкості кремнієвих ФЕП шляхом легування їх літієм. Часткове відновлення ФЕП після дії на них радіації відбувається внаслідок дифузії атомів  $Li$  по радіаційних дефектах і подальшого взаємодії з ними [11].

Ще однією можливістю підвищення радіаційної стійкості ФЕП, точніше видалення радіаційних пошкоджень, що виникли в результаті опромінення, є високотемпературний відпал ФЕП. Відпал протягом декількох хвилин при температурі 400 °С призводить до значного (а іноді повного) відновлення параметрів пошкоджених радіацією ФЕП. Практична реалізація нагріву сонячних батарей в космосі до високих температур вимагає подолання низки технічних труднощів. Проте це завдання не виглядає нездійсненим.[9]

### **Висновки до розділу:**

В даному розділі було розглянуто: конструкції сонячних панелей, а також принцип їх дії; повний технологічний ланцюжок виготовлення сонячного елемента, який налічує 18 етапів (включаючи контроль якості); основні критерії якості для виготовлення сонячних елементів; вплив космічної радіації на фотоелектричні перетворювачі, і як з цього можна запобігти.

## РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ПРОСВІТЛЮЮЧИХ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ

### 2.1. Типи покриттів і їх призначення

В залежності від призначення покриття ділять на такі типи:

- просвітлюючі покриття, застосовуються для зменшення залишкового відображення, а також для збільшення спектрального діапазону, характеризуються коефіцієнтом заломлення, використовуються в фотоелектричних елементах, як антивідбиваюче покриття, в якого малий коефіцієнт заломлення;
- захисні покриття, використовуються для забезпечення хімічної стійкості різних деталей або навіть інших типів покритті, можуть використовуватись для збільшення поверхневої міцності;
- дзеркальні покриття, застосовуються для відбиття від поверхонь падаючих світлових потоків, а також для збільшення променевої стійкості покриття, характеризуються коефіцієнтом відбиття; [12]
- топологічні покриття, в яких перемінний коефіцієнт пропускання (відбивання) по поверхні, можуть використовуватись в якості елемента резонатора в лазерній техніці, завдяки яким формуються випромінювання, в яких діаграма спрямованості;
- фільтруючі покриття, використовуються для фільтрування падаючих світлових потоків в певній частині спектра, характеризуються шириною спектрального інтервалу, а також коефіцієнтом відображення (пропускання);
- струмопровідні покриття, використовуються для захисту деталей від обмерзання, запотівання (наприклад, для скла літака), також можуть знімають накопичені електростатичні заряди;
- спектроподільні покриття, використовуються для поділу світлового потоку на прохідний і відбитий застосовуються в



- оптоелектроніці та для оптичного зв'язку, характеризуються відношенням коефіцієнта відбиття до коефіцієнта пропускання;
- поляризуючі покриття, використовуються для отримання лінійного поляризованого світла в вузькому області спектра, характеризують ступінь поляризації відбиваючого і прохідного світлового потоку, в певній частині спектра [13].

## 2.2. Прозорі провідні оксидні покриття

Прозорі провідні оксиди це матеріали з доброю оптичною прозорістю і високою електропровідністю, які знаходять широке застосування для виробництва великої різноманітності оптико-електронних приладів [2-6]. Більшість ППО це бінарні або потрійні сполуки, що містять один або два металевих елемента. Поверхневий опір ППО досягає 6 Ом / м, а коефіцієнт поглинання в оптичному видимому спектральному діапазоні близько 90% в силу їх широкої забороненої зони ( $E_g > 3,0 \text{ eV}$ ). Це чудове поєднання провідності і прозорості, як правило, неможливо отримати в власних або нелегованих стехіометричних оксидах. Для отримання високої провідності цих матеріалів, вони повинні бути нестехіометричні за складом або повинні бути леговані відповідним елементом [14].

Дослідження ППО почалися з дослідження металевих тонких покриттів такого металу, як золото із властивостями прозорості у видимій області спектра. Пізніше з'ясувалося, що оксидні тонкі покриття показали більш стабільні характеристики, такі як електрична провідність і оптична прозорість. Зацікавленість до цих матеріалів можна простежити з ХХ століття, коли вперше з'явилися повідомлення про *CdO* покриття. Перший ППО виявив Бадекег (1907) і це був *CdO* в формі тонкої плівки [7]. Пізніше було виявлено, що тонкі суцільні покриття *ZnO*, *SnO<sub>2</sub>*, *In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* і їх сплави також гарні як ППО [8]. Контрольований домішки цих оксидів може

поліпшити їх електричну провідність без погіршення оптичної передачі. З тих пір спостерігається зростаючий інтерес до цих матеріалів з унікальними властивостями.

Для отримання високої провідності оксидних матеріалів, вони повинні бути нестехіометричними за складом або повинні бути леговані відповідним елементом. В даний час відомо, що нестехіометричні і леговані покриття оксидів на основі олова, індію, кадмію, галію, міді і цинку і їх сумішей характеризуються прозорістю у видимій області світла, а також провідністю. Основні важливі напівпровідники ППО – це домішкові леговані  $ZnO$ ,  $In_2O_3$ ,  $SnO_2$  і  $CdO$ , потрійні сполуки  $Zn_2SnO_4$ ,  $ZnSnO_3$ ,  $Zn_2In_2O_5$ ,  $Zn_3In_2O_6$ ,  $In_2SnO_4$ ,  $CdSnO_3$  і багатокомпонентні оксиди, що складаються з комбінацій  $ZnO$ ,  $In_2O_3$  і  $SnO_2$ . Sn-легованих  $In_2O_3$  (ITO) і F-легованих  $SnO_2$ . Зараз найбільш широко використовується Sn-легований  $In_2O_3$  (ITO) [11, 19].

Як показано в таблиці 2.1., більше двадцяти різних ППО були отримані і охарактеризовані [10-13], з яких ITO і  $ZnO$  були найкращим.

Таблиця 2.1. – ППО з'єднання

ППО	Домішки
$SnO_2$	$Sb, F, As, Nb, Ta$
$ZnO$	$Al, Ga, B, In, Y, Sc, F, V, Si, Ge, Ti, Zr, Hf, Mg, As, H$
$In_2O_3$	$Sn, Mo, Ta, W, Zr, F, Ge, Nb, Hf, Mg$
$CdO$	$In, Sn$
$GaInO_3$	$Sn, Ge$
$CdSb_2O_3$	$Y$

### 2.3. ITO

Плівки  $In_2O_3$  і ITO (суміш оксиду індію (III) ( $In_2O_3$ ) і оксиду олова (IV) ( $SnO_2$ )), як правило, в співвідношенні 90%  $In_2O_3$  + 10%  $SnO_2$  по масі) мають об'ємноцентровану кристалічну решітку і складаються із зерен з

переважною орієнтацією щодо напрямку  $\langle 111 \rangle$  або  $\langle 100 \rangle$ . При отриманні плівок методом іонного розпорошення у тліючому розряді на постійному струмі, на напрям орієнтації зерен істотний вплив роблять такі параметри процесу осадження, як температура підкладки, швидкість розпорошення і парціальний тиск кисню.

Електричні властивості. Питомий опір, концентрація носіїв і їх рухливість у плівках  $In_2O_3$  зазвичай дорівнюють  $2 \cdot 10^{-4} \dots 10^{-2} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ,  $10^{19} \dots 2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  і  $15 \dots 70 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ , відповідно. Для плівок, які осаджують методом пульверизації з наступним піролізом, оптимальний атомний вміст  $Sn$  забезпечує високі значення питомої провідності та оптичного коефіцієнта пропускання, що становить  $\sim 10 \%$ . При більш високому вмісті  $Sn$  питома провідність зменшується внаслідок утворення в плівках  $In_2O_3$  кластерів  $(SnO_2)_2$ . [15,16,20]

Легування плівок  $In_2O_3$  кадмієм забезпечує низький питомий опір ( $\sim 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ) при концентрації носіїв  $\sim 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  і їх рухливості, приблизно рівній  $6 \frac{\text{см}^2}{\text{В} \cdot \text{с}}$ . Дуже високі значення рухливості носіїв отримані при легування плівок титаном і цирконієм. [17]

Оптичні властивості.  $In_2O_3$  має “непряму” заборонену зону шириною 2,6 еВ, а дозволені прямі оптичні переходи відповідають енергіям 3,6 ... 3,85 еВ. При зміні концентрації носіїв  $n$  величина зсуву Бурштейна — Мосса змінюється пропорційно  $n^{\frac{2}{3}}$ , що свідчить про параболічність зони провідності [20]. Значення ефективної маси носіїв, визначені виходячи з величини цього зсуву, лежать в межах від  $0,25m_e$  до  $0,45m_e$ , при цьому розрахункові значення приведеної маси завжди більше ефективної маси електронів, що можливо при негативній кривизні валентної зони. Плівки  $In_2O_3$  легко травляться кислотами. [18]

#### 2.4. Оксид цинку

Оксид цинку це напівпровідник, який має широку пряму заборонену зону при кімнатній температурі, має хорошу прозорість, високу електронну мобільність, сильну люмінесценцію при кімнатній температурі. Оксид цинку найбільш часто застосовується в електроніці, ФЕП і світлодіодах. Ширина забороненої зони 3,34 еВ при  $T = 300\text{ K}$  і 3,437 еВ при  $T = 1,6\text{ K}$ .

На рисунку 2.1. представлена кристалічна структура  $ZnO$ . В елементарному осередку містяться дві формальні одиниці  $ZnO$ , тобто два атоми цинку і два атоми кисню.

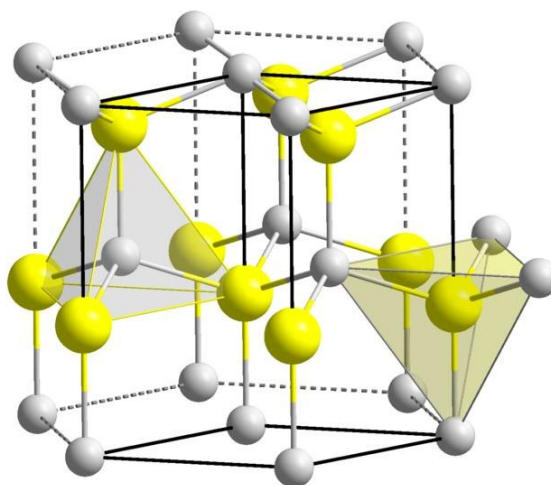


Рисунок 2.1. Кристалічна структура  $ZnO$  [21]

Оксид цинку зустрічається в природі у вигляді мінералу (цинкіту), з амфотерними властивостями, внаслідок чого розчиняється в кислотах і лугах і взаємодіє з розчинами солей з утворенням простих або подвійних гідроксолой. При його сплавленні з більшістю оксидів металів утворюються цинкати.

$ZnO$  отримують різними методами, але метод магнетронного розпилення є одним із широко використовуваних методів, оскільки дозволяє наносити  $ZnO$  з досить високою швидкістю нанесення при відносно малій інтенсивності бомбардування поверхні зростаючої плівки, при відносно

простому конструктивному виконанні і невеликих енергетичних витратах. [22,23]

Можливість легування різними домішками (металевими, газовими) в процесі росту також є перевагою даного методу.

В якості підкладок використовуються різні матеріали: кристалічний кремній, нітрид кремнію з різними типами провідності, кварц, скло.

## 2.5. Застосування просвітлюючих провідних оксидних покриттів

За останнє десятиліття застосування прозорих провідних покриттів росте стрімкими темпами. ППО знаходять широке застосування для виробництва різноманітних оптико-електронних приладів, таких як дисплейні електроди для тонких органічних електролюмінесцентних, рідкокристалічних, плазмових телевізорів, і моніторів з сенсорним екраном, автомобільних навігаційних систем і мобільних телефонів [24].

Три найбільших застосування тонких ППО, це сонячні батареї, електрохроматичне скло і термоізолююче скло.

У віконному склі, як правило, провідність не має значення, але висока інфрачервона відбивна здатність потрібна для того, щоб отримати гарне світлопропускання в видимому діапазоні, при зведенні до мінімуму передачі тепла. Покриття ІТО відбиває інфрачервоні промені подібно до металевого дзеркала, що дає можливість використовувати його в якості теплозахисного покриття. Ця дає можливість мінімізувати витрати на кондиціювання повітря в літній період і витрати на опалення в зимовий час в будівлях, оснащених вікнами з відповідним покриттям [25-27].

ППО використовуються для створення провідних покриттів на матеріалах, які захищають від електростатичних зарядів [26]. ППО-покриття наносяться на прозорі матеріали, використовувані для робочих поверхонь і дверей кабінетів, особливо в чистих приміщеннях, що використовуються для

складання електроніки, з метою запобігання шкідливого накопичення статичного заряду. У цьому застосуванні відносно високий опір поверхні може допускатися [27].

Прозорі нагрівальні елементи можуть бути виконані з покриттів ППО. Вони застосовуються для електрообігріву в авіації і для автомобільного скла. Перевагою в порівнянні з традиційними нагрівачами гарячим повітрям є те, що вони можуть мати набагато коротший час розморожування і рівномірні великі робочі зони. Для цього застосування потрібно використання покриттів з дуже низьким поверхневим опором або джерело живлення високої напруги. Нанесення покриттів ППО на вікна пасажирських транспортних засобів довело, що вони технічно успішні, але комерційний провал був зумовлений високою вартістю додаткового генератора для надання необхідної напруги. Якщо в автомобільній промисловості будуть застосовуватися більш високі напруги, які вже широко обговорюються, то це застосування може виявитися більш комерційно важливим [26].

ППО покриття можуть бути використані в якості захисних покриттів для зменшення електромагнітних завад і забезпечення візуального доступу. Вони можуть бути також використані для запобігання випромінювання від корпусу, що створює завади електронним пристроям зсередини. Одним з можливих прикладів є вікно побутових мікрохвильових печей, яке виготовляється з перфорованого металевого екрана, що запобігає візуальному спостереженню. Витік НВЧ-випромінювання має бути зведена до мінімуму, щоб запобігти шкоди користувачам, а також виключити перешкоди від бездротових пристроїв, які використовують електромагнітні хвилі в діапазоні 2,45 ГГц. В той час як прозорі провідні покриття були запропоновані п'ятдесят років тому, спроби ввести мікрохвильові вікна з покриттями ППО на ринок не були успішним, у зв'язку з високою вартістю. Конструкції низької вартості в даний час розробляються.

Для створення сонячних батарей, антистатичних покриттів, електрохромного скла, прозорих обігрівачів, потреба в яких набуває все більшої актуальності, потрібна розробка масштабної технології нанесення покриттів. Один з кращих плівкових матеріалів для цих додатків - оксид індію-олова (*ITO*). Вибір *ITO* обумовлений його електрооптичними властивостями і відносною легкістю кислотного травлення [28].

Для використання ППО в якості захисних покриттів СЕ космічних апаратів, матеріал повинний мати такі характеристики:

- оптичний коефіцієнт пропускання повинний бути достатньо високий, для того, щоб забезпечити достатнє пропускання енергії сонячного світла, в межах товщини шару;
- бути радіаційно-стійким, оскільки на СЕ при перебуванні на орбіті впливає іонізуюче випромінювання;
- опір повинний бути максимально малим, для того, щоб зменшити втрати потужності в процесі роботи;
- структура ППО повинна бути однорідною по всій активній області сонячного елемента, щоб виключити закорочування і вплив шунтуючих опорів на характеристики елемента.

Один з кращих ППО матеріалів, який уособлює всі вище згадані характеристики - є оксид індію-олова (*ITO*)

### **Висновки до розділу:**

В даному розділі було проаналізовано основні типи покриттів і їх застосування, розглянуто історію досліджень прозорих провідних оксидів, основні характеристики найкращих представники, а також їх застосування в сонячних елементах у вигляді захисних, провідних і просвітлюючих покриттів, а пояснено, чому саме *ITO* слід використовувати для ФЕП космічних апаратів .

## РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ

### 3.1. Фізичні способи нанесення покриттів

Термін Physical Vapor Deposition (PVD) був введений авторами книги «Varour Deposition» («Осадження з газової фази») в 1966 р.[1], однак Майкл Фарадей використовував дану технологію для отримання покриттів ще в 1838 році.

Процес нанесення плівки фізичними методами включає наступні основні стадії:

- генерація газової фази;
- спрямоване переміщення масових частинок речовини від джерела до підкладки;
- конденсація частинок на поверхні підкладки і освіта плівкового покриття.

Необхідною умовою фізичного осадження плівок є створення в робочій камері високого вакууму для того, щоб забезпечити транспорт атомів до підкладки і виключити їх взаємодію з частинками газової фази. Тому фізичні методи отримання плівок називають також вакуумними. Чим вище необхідний рівень вакууму, тим складніше обладнання для його створення і контролю, а також для проведення технологічних операцій у вакуумній камері. Високовакуумна техніка являє собою складні дорогі прилади. Тому собівартість плівок, осаджених фізичними (вакуумними) методами, особливо якщо вони не автоматизовані, досить висока [28].

Вакуумні методи осадження плівок відрізняються способами генерації газової фази, режимами і умовами переміщення масових частинок і плівкоутворення. Основними механізмами переведення атомів твердофазної мішені в газову фазу є термічне випаровування і іонне розпилення мішені високоенергетичними іонами або атомами. Газові потоки, що генеруються



методами випаровування і розпилення, характеризуються різними значеннями енергії частинок, ступеня іонізації, щільності потоків; тому плівки, отримані з розпорошених або випарних частинок, відрізняються структурою і, відповідно, властивостями.

Серед вакуумних методів отримання плівкових твердооксидних електролітів більш поширені електронно-променеве та лазерне випаровування, а також розпилювальні методи [28].

### 3.1.1. Методи, які ґрунтуються на випаровуванні мішені

В даний час існує безліч способів генерації газової фази шляхом випаровування джерела матеріалу плівки, серед них поширеними є: резистивне термічне випаровування, індукційне випаровування, електронно-променеве випаровування, електродугове випаровування, лазерне випаровування.

**Резистивне термічне випаровування (Resistive Thermal Evaporation).** Цей процес використовує електричну енергію для нагріву випаровується матеріалу до такої температури, при якій його атоми досить швидко випаровуються. Процес здійснюється в високому вакуумі (до  $10^{-8}$  Па), що дозволяє збільшити довжину вільного пробігу атомів і отримувати найбільш чисті плівки. Схема процесу представлена на рис. 3.1.

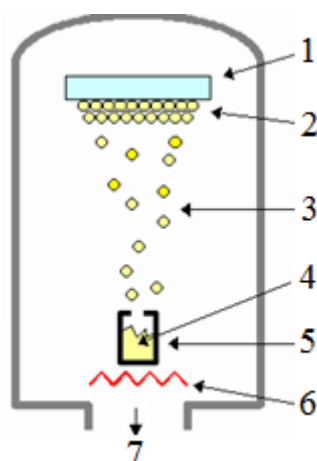


Рисунок 3.1. Схема вакуумної камери для резистивного термічного випаровування: 1 – підкладка, 2-осаджувана плівка, 3-газоподібний матеріал плівки, 4-випаровуваний матеріал, 5-випарник, 6 – нагрівач, 7 – вихід до вакуумного насосу[29]

Розрізняють випарники з безпосереднім і непрямим нагріванням випаровуваного матеріалу. У першому випадку струм проходить безпосередньо через випаровуваний матеріал. Такий метод випаровування може бути застосований тільки для сублімуючих матеріалів, температура плавлення яких вище температури випаровування. Відсутність контакту випаровуваного матеріалу з нагрітими елементами випарника забезпечує високу чистоту нанесеної плівки. Однак цей метод не дозволяє випаровувати діелектрики і більшість металів, крім того, швидкість випаровування невисока, отже, плівкове покриття зростає повільно.

У випарниках з непрямим нагріванням випаровується матеріал нагрівається за рахунок теплопередачі від нагрівача. Цей метод є більш універсальним, так як дозволяє випаровувати як провідні, так і непровідні матеріали, що мають різну форму і агрегатний стан, а також забезпечує високу швидкість осадження плівки. Залежно від агрегатного стану і форми матеріалу, який випаровується, застосовують дротяні, стрічкові або тигельні нагрівачі. Проте із-за взаємодії випаровуваного матеріалу з нагрівачем можливе забруднення нанесеної плівки матеріалом нагрівача [29].

Вагомим недоліком методу резистивного термічного випаровування є те, що при інтенсивному нагріванні випаровуваного матеріалу в його об'ємі утворюються пари, в результаті проходження яких через розплав металу часто відбувається утворення так званої краплинної фази. Крапельна фаза являє собою розплавлені частинки мішені. При осадженні крапель на поверхні підкладки значно погіршуються фізико-механічні властивості покриттів.

Для конденсації плівки на підкладці велике значення мають температура і стан поверхні підкладки. При температурах вище деякої критичної атоми відбиваються від поверхні підкладки і плівка не утворюється. Великий вплив на конденсацію мають також молекули залишкових газів у вакуумній камері, які в результаті теплового руху вдаряються об підкладку, порушують структуру і забруднюють утворену плівку. З іншої сторони, молекули залишкового газу, окислюючи поверхневі шари плівки, сприяють кращій адгезії плівки до підкладки. Тому плівки, які окислюються краще (хром, залізо), мають кращу адгезію. Метали, які погано піддаються окисленню (золото, срібло), мають погану адгезію, і тому їх зазвичай наносять на підшар іншого металу, що має кращу адгезію до підкладки.

Недоліками резистивного випаровування є невисока відтворюваність властивостей плівок, труднощі випаровування тугоплавких матеріалів і матеріалів складного складу. Товщина плівки при осадженні даним методом, як правило, неоднорідна, оскільки вона залежить від взаємного розташування підкладки і випаровуваного матеріалу – кута між ними і відстані. Для збільшення однорідності плівок по товщині використовують метод підкладки, яка обертається. Плівки, отримані за допомогою резистивного термічного випаровування, зазвичай мають слабку адгезію до підкладки.

В даний час технологія резистивного термічного випаровування широко використовується для отримання покриттів з алюмінію, міді, заліза,

срібла, золота, кадмію, цинку та інших металів, мають відносно низьку температуру випаровування, а також плівок органічних і неорганічних полімерів. Перевагою методу є можливість наносити покриття на підкладки з різних матеріалів – металу, пластмаси, каменю, дерева, скла та ін

Методом резистивного випаровування отримують металеві покриття з *Al, Ag, Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Co, Si*. Повідомлялося про напилення за допомогою резистивного випаровування плівок надпровідного складного оксиду *Y-Ba-Cu-O* [32], напівпровідникових плівок *Cd<sub>1-x</sub>MnxS* [33]. Однак, наскільки нам відомо, даний метод не застосовується для нанесення плівок твердооксидних електролітів, що обумовлено високими температурами випаровування оксидів, складністю отримання багатокомпонентних плівок заданого складу, а також слабкою адгезією одержуваних плівок.

**Індукційне випаровування** (High Frequency Induction Spraying). У технології індукційного випаровування утворення парів здійснюється в результаті нагріву при проходженні через резистивний елемент. Для осадження плівок методом індукційного випаровування потрібен високий вакуум (до  $10^{-8}$  Па).

В установках для індукційного випаровування випаровуваний матеріал поміщається в тигель, який встановлюється всередині індукційної котушки, виготовленої з провідної водоохлоджуючої трубки, наприклад, мідної. Через котушку пропускається змінний струм середніх частот (1-66 кГц) або радіочастот (0.44–1.76 кГц), викликаний змінним магнітним полем, яке в свою чергу призводить до виникнення вихрових струмів, або струмів Фуко, в матеріалі тигля (якщо він виготовлений з провідного матеріалу) або безпосередньо в провідному випаровуваному матеріалі. При протіканні вихрових струмів виділяється джоулеве тепло, що розігріває тигель з матеріалом до температури випаровування. Щоб уникнути перегріву індукційної котушки всередині трубки пропускають воду.

Метод індукційного випаровування використовується у виробництві металізованої поліетиленової пакувальної плівки, для напилення просвітлюючих або відображають покриттів в оптиці, напилення прозорих провідних шарів у виробництві плоских дисплеїв.

Метод індукційного випаровування технологічно більш зручний, а також йому притаманні ті ж обмеження, що і методу резистивного термічного випаровування, оскільки в їх основі лежить загальний принцип випаровування матеріалу в результаті нагрівання. [30].

**Електронно-променеве випаровування** (Electron Beam Physical Vapor Deposition). В основі методу лежить принцип випаровування матеріалу мішені-анода за рахунок впливу на нього потоку електронів, емітованого катодом електронно-променевого випарника. Потік електронів фокусується на мішені за допомогою магніту. Електронний промінь нагріває мішень до температури плавлення, а потім і випаровування. Випаровування відбувається у високому вакуумі (до  $10^{-8}$  Па), що забезпечує високу чистоту процесу. Матеріал мішені зазвичай закладають в тигель, або випаровування здійснюють з рідкої лунки масивної мішені, що виключає забруднення матеріалом тигля. Принципова схема осадження плівок методом електронно-променевого випаровування представлена на рис. 3.2.

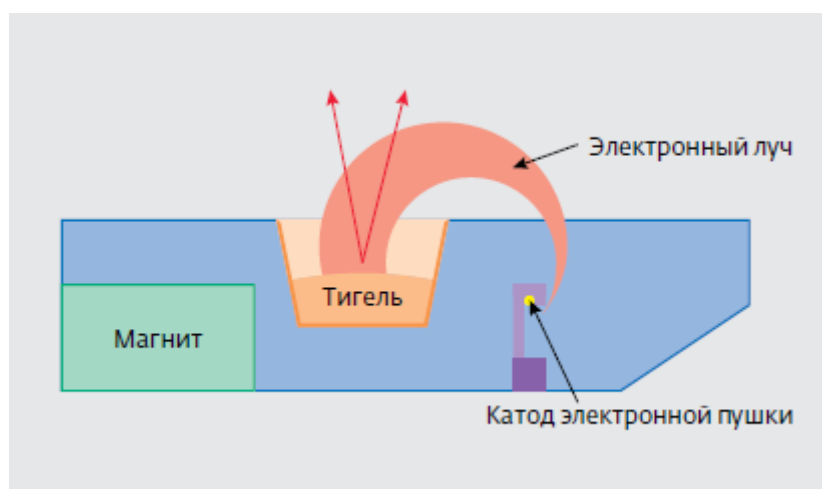


Рисунок 3.2. Схема електронно-променевого випарника [28]

Переваги електронно-променевого випаровування обумовлені тим, що енергія підводиться безпосередньо до поверхні мішені, де формується потік пари. В зоні дії електронів може розвиватися температура до  $10000^{\circ}\text{C}$ . Завдяки цьому можливо отримувати плівки тугоплавких металів – танталу, молібдену та ін. При електронно-променевому випаровуванні краплинна фаза практично відсутня, оскільки нагрівається поверхня мішені. Особливістю даного методу є те, що підкладки не нагріваються в процесі випаровування, оскільки вони розташовуються на великій відстані від випарника (30-40 см).

Метод дозволяє варіювати швидкість осадження плівки від 1 нм до декількох мікрметрів в хвилину. Ефективність використання матеріалу мішені досить висока в порівнянні з іншими методами. Плівки, отримані за допомогою електронно-променевого випаровування, мають хорошу адгезію.

Даним методом отримують покриття зі сплавів металів, напівпровідників і навіть діелектриків. При нанесенні плівок складного хімічного складу випаровування речовини проводиться в контрольованій газовій атмосфері, що дозволяє уникнути хімічного розпаду речовини, яка випаровується, за рахунок виділення летючих компонентів. Наприклад, напилення оксидних плівок  $TiO_2-MnO_2$  проводили в атмосфері, що містить залишковий кисень [31].

Електронно-променеве випаровування застосовують при виготовленні термостійких металокерамічних захисних покриттів для літаків і лопатей турбін, корозійно і зносостійких покриттів з  $TiC$  і  $TiB_2$  для ріжучих інструментів, нанесення тонких плівок  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  і  $HfO_2$  в оптичних приладах, сонячних елементах і датчиках, для отримання високоякісних епітаксialьних плівок в мікроелектроніці [10-12]. 4. Електродугове випаровування (Cathodic Arc Deposition). В даному методі використовується електрична дуга для випаровування матеріалу з мішені-катода, потім атоми з газової фази конденсуються на підкладці, утворюючи плівку. Осадження

відбувається у високому вакуумі (до  $10^{-8}$  Па). Метод застосовують для нанесення плівок металів, а також оксидів, нітридів та ін. реактивним електродуговим осадженням в атмосферах, що містять залишковий кисень (азот).

Процес випаровування здійснюється в зоні горіння дуги з малих ділянок поверхні катода, званих катодними плямами. Температура в області катодних плям досягає  $1500^{\circ}\text{C}$ , в результаті чого матеріал катода у вигляді атомів, іонів, розплавлених гранул (крапель) випаровується і рухається зі швидкістю до 10 км/с, залишаючи кратер на поверхні мішені. Розмір крапель варіюється від 1-10 мкм для тугоплавких катодів (вольфраму, молібдену, танталу та ін.) до 25-50 мкм при випаровуванні легкоплавких катодів.

Наявність крапель в газовій фазі є одним їх основних недоліків електродугового нанесення покриттів. Найбільш імовірною причиною утворення крапель є присутність в об'ємі катода розчиненого газу, внаслідок чого при кипінні утворюються газові бульбашки, інтенсивно виходять на поверхню і призводять до розбризкування розплавлених макрочастинок катода. При осадженні на підкладку краплі порушують однорідність плівки, погіршують її властивості. Для усунення крапель в газовій фазі застосовують сепарацію газового потоку в електричному або магнітному полях, використовують дегазовані катоди, оптимізують режими випаровування.

Переваги електродугового випаровування є можливість регулювання в широких межах швидкості нанесення плівок, можливість нанесення складних за хімічним складом покриттів (оксидів і ін.), хороша адгезія і суцільність одержуваних плівок.

Електродугове осадження широко застосовується для нанесення на поверхню ріжучих інструментів зносостійких і захисних покриттів, значно подовжують термін його служби. За допомогою даної технології може бути синтезований широкий спектр надтвердих і нанокompозитних покриттів,

включаючи  $TiN$ ,  $TiAlN$ ,  $CrN$ ,  $ZrN$ ,  $AlCrTiN$  і  $TiAlSiN$ . Метод активно використовується для нанесення декоративних покриттів, так, наприклад, покриття з  $TiN$  нагадують золото.

**Лазерне випаровування (Pulsed Laser Deposition).** Метод заснований на використанні монохроматичного електромагнітного (лазерного) випромінювання для впливу на мішень, що приводить до виведення речовини з її поверхні. Цей процес виносу речовини з поверхні твердого тіла під впливом лазерного випромінювання і виникаючого плазмового факела отримав назву "лазерна абляція", а плазмовий факел називається абляційною лазерною плазмою. Напилення може проводитися як в умовах надвисокого вакууму, так і у контрольованій газовій атмосфері, наприклад, в присутності кисню при отриманні плівок оксидів.

В результаті локального нагріву мішені відбувається випаровування, абляція, утворення плазми і навіть розшаровування (руйнування) мішені. Під впливом випромінювання з мішені вилітають атоми, молекули, електрони, іони, кластери, розплавлені частинки (краплі) речовини. До утворення крапельної фази призводять особливості процесу нагріву і випаровування матеріалу мішені інтенсивним лазерним випромінюванням, що супроводжується нерівномірним нагріванням матеріалу в плямі фокусування, вибуховим закипанням рідкої фази, розплескуванням розплаву під впливом парової фази високого тиску, а також конденсація пари на стадії розльоту плазмового факела [35]. Розмір крапель і їх кількість залежать від властивостей матеріалу мішені і режимів лазерного впливу.

Конденсація крапельної фази на поверхні підкладки різко погіршує морфологію і фізико-хімічні властивості плівки, тому краплі усувають за допомогою, наприклад, механічних фільтрів.

Схема методу представлена на рис. 3.3.



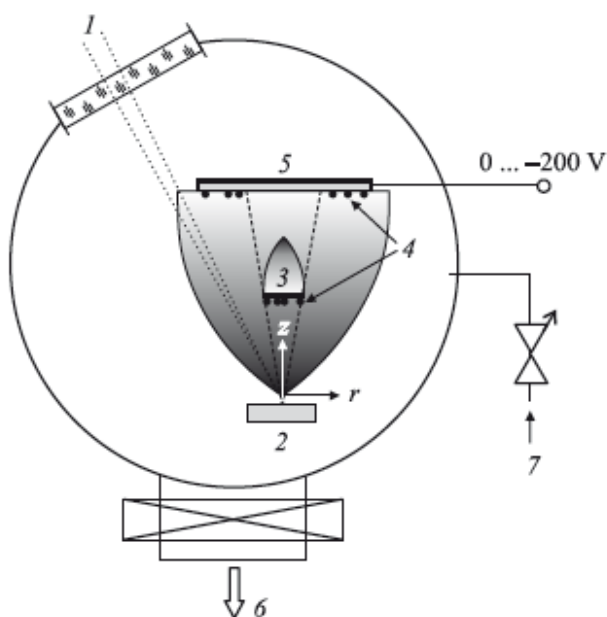


Рисунок 3.3. Схема імпульсного лазерного осадження тонкоплівкових покриттів із застосуванням протикапельного екрану 1 – лазерний промінь, 2 – мішень для лазерного випаровування, 3 – екран, 4 – краплі, 5 – підкладка для осадження покриттів, 6 – вакуумна камера і система відкачування, 7 – система напуску інертного газу [36]

Можна бачити, що в тіньовій області за екраном можливе осадження частинок, що огинають екран внаслідок взаємних зіткнень або зіткнень з молекулами газу, яким заповнюється камера. Для підвищення ефективності розсіювання атомарного потоку в тіньову область за екран використовували інертний газ аргон.

Метод імпульсного лазерного випаровування дозволяє отримувати надтонкі плівки (до 0.5 нм), багатокомпонентні стехіометричні плівки з використанням однієї мішені. Наприклад, з використанням лазерного випаровування осаджують плівки багатокомпонентного надпровідного оксиду  $YBa_2CuO_{7-x}$ , феромагнітні плівки з пам'яттю форми  $Y_3Fe_5O_{12}$ , і т. д. [34, 35]. Імпульсне лазерне напилення дуже технологічне, так як дозволяє легко контролювати товщину плівок за кількістю лазерних імпульсів.

### 3.1.2. Методи, які ґрунтуються на розпорошенні мішені

Методи нанесення плівок, засновані на розпиленні мішені, класифікують на іонно-променеві та іонно-плазмові. Характерною особливістю іонно-променевих методів є відсутність необхідності подачі на розпорошувану мішень електричного потенціалу; вибивання атомів мішені відбувається під дією бомбардування її поверхні іонними пучками певної енергії. При іонно-плазмовому розпиленні мішень знаходиться в сильно іонізованій плазмі під негативним потенціалом щодо плазми.

**Технологія іонно-променевого розпилення** (Ion Beam Sputtering, IBS) полягає в розпиленні мішені заданого складу спрямованим потоком іонів і подальшому осадженні розпорошених частинок на нагрітій до певної температури підкладці. Для створення таких потоків частинок з контрольованою енергією розроблені системи іонних гармат. Процес здійснюється у вакуумі ( $10^{-3}$ - $10^{-2}$  Па.) Для бомбардування використовуються іони інертного газу, як правило, аргону, які направляються до мішені у вигляді концентрованого потоку з енергією 1-10 кеВ.

Перевагою методу іонно-променевого розпилення є можливість нанесення покриттів на термочутливі матеріали (пластики, фоторезисти), так як процес нанесення реалізується при низьких температурах. Крім того, оскільки іонний промінь формується поза камерою з підкладкою, тиск безпосередньо над підкладкою може бути дуже низьким. При іонно-променевому розпиленні часто використовують надвисокий вакуум, що дозволяє отримувати надчисті плівки.

За допомогою даного методу отримують плівки титанооксидних електролітів.

При іонно-плазмовому розпиленні мішень знаходиться в сильно іонізованій плазмі. Під дією електричного поля позитивні іони бомбардують мішень, викликаючи її розпорошення. В залежності від способу створення

плазми розрізняють такі різновиди іонно-плазмового розпилення: катодне, магнетронне і розпорошення в несамостійному газовому розряді. Великою перевагою іонно-плазмового напилення є його універсальність. За допомогою цього методу можна розпорошувати як тугоплавкі метали, наприклад вольфрам, так і різні сплави без зміни їх складу. Плівки складного складу можна виготовляти одночасним розпиленням декількох незалежних мішеней. При цьому швидкість напилення з кожної мішені можна регулювати незалежно один від одного. Так як плавлення мішені, характерне для термічного випаровування, виключено, необхідність відсутності тигля і труднощі, пов'язані з взаємодією матеріалу мішені і тигля.

У технології катодного розпилення (Cathode Sputtering) розпилювальна мішень є катодом; підкладка, на яку потрібно осадити плівку, розташовується на аноді. Вакуумну камеру відкачують до тиску  $10^{-4}$  Па, після чого запускають напуск інертного газу (як правило, аргон, при тиску  $1^{-10}$  Па). Для запалення тліючого розряду між катодом і анодом подається висока напруга 1-10 кВ. Електрони, що вилітають з катода, зіштовхуються з атомами аргону і іонізують їх. Позитивні іони газу прискорюються в електричному полі і бомбардують катод. В результаті іонного бомбардування матеріалу з катода розпорошується в основному в вигляді нейтральних атомів, але частково і у вигляді іонів. Розпорошена речовина осідає на підкладці, а також на стінках вакуумної камери [37].

**При магнетронному розпорошенні** (Magnetron Sputtering) в магнетроні за допомогою електричного і магнітного полів плазма локалізується поблизу поверхні катода-мішені, що підвищує ефективність розпилення. Позитивні іони, що утворюються в розряді, прискорюються у напрямку катода, бомбардують його поверхню, вибиваючи частинки матеріалу. Розпилені частинки мішені осаджуються у вигляді плівки на підкладці, а також частково розсіюються на молекулах залишкових газів і осідають на стінках вакуумної камери [33]. Локалізація плазми поблизу

катода дозволяє досягати великих щільностей іонного струму при менших робочих тисках і, відповідно, забезпечувати високі швидкості розпилення.

Магнетронне і катодне розпилення проводять як на постійному (DC Sputtering), так і на змінному струмі (RF Sputtering). Розпорошення на постійному струмі застосовують в разі провідних мішеней. У разі мішеней з непровідних матеріалів використовується розпилення на змінному струмі, при якому знак заряду анода і катода змінюється з великою частотою (зазвичай 13.56 МГц), щоб уникнути поляризації мішені [34].

При осадженні плівок методом розпилення в несамоістному газовому розряді для ініціювання і підтримки газового розряду, як правило, використовують електрони, джерелом яких є, наприклад, розміщений в камері термокатод. Використання несамоістного газового розряду дозволяє значно знизити початковий тиск в камері і, таким чином, зменшити концентрацію хімічно активних газів, що дозволяє отримувати більше чистіші плівки.

Розпорошувальні технології, як на постійному, так і на змінному струмі, успішно застосовуються для осадження плівок твердооксидних електролітів. При використанні постійного струму розпорошується металева мішень відповідного складу, а утворення оксидної плівки відбувається завдяки залишковому кисню у вакуумній камері. У технологіях на змінному струмі мішень може бути непровідною, і тому застосовуються мішені з матеріалу електроліту. [39].

На закінчення розділу доцільно провести порівняльний аналіз вакуумних методів, які ґрунтуються на випаровуванні і розпорошенні мішені.

Головною перевагою вакуумних технологій осадження плівок є можливість отримання виключно чистих плівок. Як випарні, так і розпилювальні методи дозволяють отримувати плівки складного складу

шляхом використання мішені відповідного складу або декількох мішеней. Для осадження плівок оксидів, нітридів, карбідів використовують так зване реактивне осадження, при якому в робочій камері підтримується заданий тиск відповідного газу (кисню, азоту, вуглекислого газу).

Однак випарні і розпорошувальні методи мають свої особливості. Важливою перевагою технологій, заснованих на розпиленні конденсованої мішені, є те, що навіть самі тугоплавкі матеріали легко розпорошуються, в той час як їх термічне випаровування утруднене або навіть неможливо. Швидкість розпилення і, отже, швидкість росту плівки значно вище, чим в технологіях, які ґрунтуються на випаровуванні мішені. Кінетична енергія розпорошених атомів значно перевищує кінетичну енергію випаровуваних атомів (до 100 еВ), що сприяє кращій адгезії плівки.

Склад плівок, отриманих методом розпилення, відповідає складу мішені; деяка відмінність в складі можлива через різні маси і швидкості руху атомів різних елементів, однак цей фактор легко усувається шляхом оптимізації складу мішені. У випарних методах через різницю значень теплоти випаровування різних елементів склад плівки може відхилятися від складу випаровуваного матеріалу.

При розпиленні взаємне розташування мішені і підкладки може бути довільним, в той час як при випаровуванні випаровуваний матеріал завжди розташовується внизу.

### 3.2. Хімічні способи нанесення покриттів

В останні десятиліття активно розвиваються хімічні методи осадження плівок. Хімічні методи є безвакуумними, що дозволяє спростити технологічний процес і зменшити вартість плівок. За допомогою хімічних технологій легко отримувати плівки складного складу з високим ступенем гомогенності і контролювати їх склад і морфологію.

Хімічні методи отримання плівок класифікують на дві групи: одні ґрунтуються на осадженні з газоподібних прекурсорів, а інша – на осадженні з рідких розчинів прекурсорів.

### 3.2.1. Газофазні методи осадження плівок

Історія розвитку технології газофазного осадження плівок (Chemical Vapor Deposition, CVD) описана в монографії одного з піонерів цього методу Х. Пірсона [36]. Перше застосування CVD відноситься до 80-м років XIX ст. – для збільшення міцності ниток розжарювання в лампах їх покривали вуглецем або металом. В тому ж десятилітті Людвіг Монд виявив, що при пропусканні газоподібного тетракарбоніла нікелю крізь скляну трубку при кімнатній температурі вся її внутрішня поверхня покривалася дзеркальною плівкою чистого нікелю. У наступні півстоліття розвиток технології CVD відбувалося досить повільно і було зосереджена на отриманні та очищенні металів-танталу, титану, цирконію.

На кінець другої світової війни припав новий етап розвитку методу. Були виявлені переваги CVD при отриманні покриттів і автономних плівок. У 1960 р. для поділу процесів фізичного і хімічного осадження плівок з газової фази були введені терміни PVD і CVD. З 60-х років минулого століття технологія CVD використовується в напівпровідниковій промисловості. Водночас почалося промислове виробництво виробів з карбідними покриттями і розробка отримання покриттів з вольфраму. В 1963 р. в електроніці почалося використання CVD з плазмовою активацією. XX століття технологія CVD застосовується для нанесення алмазних покриттів. У 90-х рр. CVD активно поширюється в область оптики і оптоелектроніки, швидко розвивається метод із застосуванням металорганічних прекурсорів для отримання керамічних і металевих покриттів. В кінці XX століття основними областями застосування технології CVD були напівпровідникова індустрія і виробництво ріжучого інструменту.

Розглянемо принципи методу CVD. Отримання плівки засноване на гетерогенній реакції летючих сполук компонентів плівки на поверхні підкладки з утворенням нелетучої твердофазної плівки необхідного складу. Процес осадження плівки з газової фази складається з наступних стадій:

- генерація газової фази: утворення суміші вихідних з'єднань (прекурсорів) в заданому співвідношенні і інертного газоносія і надходження його в реакційну камеру з певною швидкістю;
- транспорт частинок газової фази до підкладки;
- адсорбція частинок газової фази на поверхні підкладки;
- розкладання прекурсорів на поверхні підкладки і утворення плівки;
- десорбція газоподібних продуктів реакції і видалення їх з реакційної камери.

У технології CVD застосовують різні способи генерації газової фази. Один із способів формування газової фази-введення в реакційну камеру через інжектор рідких розчинів, які при нагріванні утворюють летючі сполуки і осідають на поверхні підкладки (Direct Liquid Injection CVD). Даний метод дозволяє генерувати пари з високою концентрацією прекурсорів, що сприяє більш швидкому росту плівки. Метод привабливий при використанні прекурсорів з низьким тиском парів.

Поширеним способом формування газової фази є розпилення на розігріті підкладки аерозолів, що містять солі відповідних компонентів, які термічно розкладаються, складних або простих оксидів за допомогою спеціальних розпилювачів з послідовним перенесенням крапель аерозолу з потоком несучого інертного або реактивного газу, або методом розпорошувальним піролізом (Aerosol Assisted CVD, Spray Pyrolysis) [38]. При попаданні в гарячу зону розчинник випаровується з крапель аерозолу, утворюються пари прекурсора, які осідають на підкладці. Даний спосіб

дозволяє використовувати і нелеткі прекурсори, знизити температуру в реакційній камері, що особливо важливо при використанні полімерних підкладок, є технологічно простим і економічним.

У методі розпорошувального піролізу процес осадження складається з трьох основних стадій: перетворення розчину прекурсора в аерозоль (розпорошення), транспорту частинок аерозолю до підкладки і розкладання прекурсора на поверхні підкладки [38, 39]. Схема процесу осадження плівки методом розпорошувального піролізу представлена на рис. 3.4

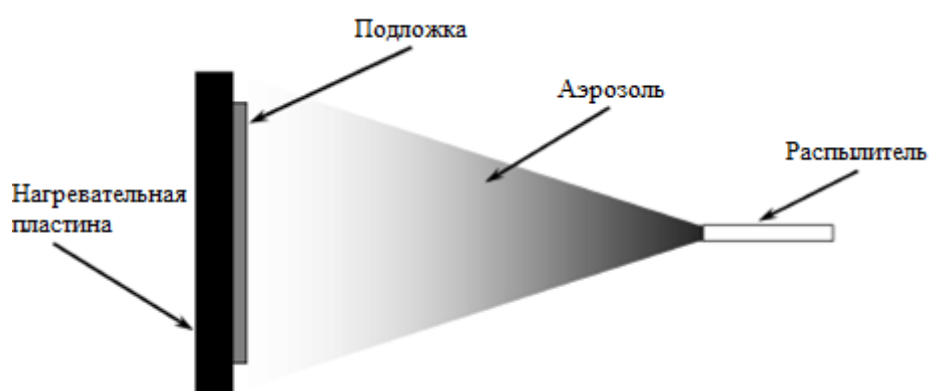


Рисунок. 3.4. Схема процесу осадження плівки методом розпорошувального піролізу [39]

Для отримання аерозолів застосовують пневматичні, ультразвукові або електростатичні розпилювачі [40-42].

Пневматичне розпилення здійснюється в результаті динамічної взаємодії рідини з потоком газу. Найпростіший пневматичний розпилювач працює наступним чином. Стиснене повітря, кисень або водяна пара подаються в сопло і виходить звідти з великою швидкістю. В результаті розрідження рідина піднімається по каналу, потрапляє в газовий струмінь, виникає тертя між струменями газу і рідини, в результаті чого рідина як би витягується в окремі нитки. Ці нитки розпадаються на дрібні краплі. При пневматичному способі розпилення розчинів отримують відносно дрібнодисперсні краплі аерозолю діаметром 100-200 мкм. Розмір крапель



залежить від властивостей розчину – в'язкості, поверхневого натягу – і від енергії, з'єднувальної потоком газу рідини. Дана технологія дозволяє розпорошувати досить в'язкі рідини.

При ультразвуковому способі розпиленні, розчин переходить в аерозольний стан при сполученні рідини механічних коливань ультразвукової частоти. Акустична енергія може підводитися через газ або через рідину. При підведенні ультразвукового випромінювання через газ утворюється аерозоль з великим розкидом розміру крапель, від десятків до сотень мікрометрів. У разі розпилення з підведенням акустичної енергії до робочої зони через рідину можливе отримання монодисперсного аерозолю з розміром крапель 2-4 мкм. Перевагами ультразвукового розпилення є можливість отримувати дрібнодисперсне і монодисперсне розпилення; можливість розпорошувати в'язкі рідини без застосування додаткового розпилюючого агента.

При електростатичному розпилюванні рідини з'єднує електростатичний заряд, для чого на розпилювач подається високовольтний потенціал вздовж поверхні, що покривається. Під дією кулонівських сил плівка рідини розпадається на краплі таких розмірів, при яких сили взаємного відштовхування крапель врівноважуються силами поверхневого натягу. В електростатичному полі досить високої напруженості сила взаємодії зарядженої частинки з полем призводить до дроблення частинки на більш дрібні. В результаті, до поверхні підкладки підлітає рівномірно розподілена дрібнодисперсна аерозоль. На процес електростатичного розпилення впливає величина поверхневого натягу, в'язкість, провідність рідини і величина напруженості електричного поля.

Механізм формування плівки при застосуванні розпорошувального піролізу досить складний і до теперішнього часу вивчений недостатньо [43].

Для отримання однорідної суцільної плівки важливо, щоб крапля з'являлася у підкладці відразу після випаровування з неї розчинника. Проте в процесі транспорту в газовій фазі краплі аерозолі поступово висихають, прекурсор осідає на поверхні краплі з утворенням пористої твердої кірки. При повному висиханні утворюються порожнисті тверді частинки, осадження яких на поверхні підкладки призводить до різкого погіршення морфології плівки [44]. Задля запобігання передчасного висихання крапель слід оптимізувати такі параметри, як температура підкладки, швидкість несучого газу, концентрація розчину, розмір крапель, відстань до підкладки.

Способи розкладання прекурсорів на поверхні підкладки в технології CVD різні: розкладання можна ініціювати термічно (Thermal CVD), за допомогою плазми (Plasma-Enhanced CD), ультрафіолетового випромінювання (PhotoInitiated CVD) і т. д. Якщо в якості прекурсорів використовують металоорганічні сполуки, то такий різновид газофазного методу осадження плівок позначається MOCVD (Metal organic Chemical Vapor Deposition).

Процеси осадження плівки з газової фази класифікують в залежності від тиску газу в реакційній камері. Розрізняють CVD процеси, що протікають при атмосферному тиску (Atmospheric Pressure CVD), при тиску, нижче атмосферного (Low-Pressure CVD) і у високому або надвисокому вакуумі ( $10^{-6}$  Па і нижче) (Ultrahigh Vacuum CVD). Зниження тиску газу в реакційній камері призводить до зменшення ймовірності небажаних гомогенних реакцій в газі, поліпшення однорідності і фізико-хімічних властивостей плівки.

Метод CVD має безліч переваг:

- можливість отримання однорідних плівок з високою адгезією не тільки на плоских поверхнях, але і на підкладках складної форми,

що, як правило, недосяжно при використанні фізичних методів осадження;

- можливість отримання моно -, полікристалічних, аморфних і епітаксialьних плівок;
- швидкість осадження може варіюватися від дуже низької (частки нанометра в годину) для вирощування епітаксialьних плівок до високої (десятки мікрметрів в годину) для отримання товстих захисних покриттів;
- можливість використання широкого спектру прекурсорів – халькогенідів, гідридів, металоорганічних сполук;
- метод дозволяє отримувати плівки різного складу-металеві, карбідні, нітридні, оксидні, сульфідні, сполук типу AIII BV і AII BVІ;
- базовий метод CVD є порівняно економічним.

Слід зазначити, що технологія CVD не позбавлена недоліків. Істотним обмеженням є відхилення складу плівки від складу мішені, що пов'язано з різною швидкістю випаровування прекурсорів. Однак цей недолік проявляється лише при осадженні багатокомпонентних матеріалів, і усувається він шляхом оптимізації складу вихідної суміші прекурсорів. Інша складність пов'язана з необхідністю високої температури (600°C і вище) для протікання процесів CVD, що обмежує вибір матеріалу підкладки. Ускладнює процес токсичність і вогнебезпечність ряду летючих прекурсорів, а також продуктів хімічної взаємодії. У деяких випадках можуть протікати небажані побічні реакції, що призводять до забруднення плівки домішками. Крім того, застосування модифікованих методів, таких як високовакуумне або плазмове осадження, вимагає дорогого обладнання[45].

Незважаючи на наявні обмеження, в даний час технологія CVD є одним з основних методів отримання плівок для найрізноманітніших застосувань: від захисних покриттів до пристроїв мікро - і оптоелектроніки, енергетики і т. д.

Сучасні технології хімічного осадження плівок з газової фази, такі як молекулярне нашарування, або атомношарова епітаксії (Atomic Layer Epitaxy), дозволяють вирощувати досконалі епітаксiальні гетероструктури, які чергуються з шарами різного складу товщиною аж до атомних розмірів з кордонами, близькими до атомарно-гладким.

Метод молекулярного нашарування був вперше розроблений в середині 1960-х років в Радянському Союзі під керівництвом В. Б. Алесковського [40]. Внесок у розвиток методу внесли дослідження зарубіжних вчених [41-43]. Великий огляд розвитку досліджень за методом атомно-шарової епітаксії наведено в роботі [44].

Епітаксія означає вирощування тонких шарів з упорядкованою структурою на монокристалічній підкладці. Кристалічна структура епітаксiальних шарів відтворює структуру підкладки. Коли монокристалічна плівка росте на підкладці з іншого матеріалу і не вступає з ним в хімічну взаємодію, то такий процес називається гетероепітаксiальний. Коли підкладка та плівка за хімічним складом не відрізняються або незначно відрізняються один від одного, то процес називається гомоепітаксією, або автоепітаксією. Орієнтоване нарощування шарів плівки, яка вступає в хімічну взаємодію з речовиною підкладки, називають хемоепітаксiальний.

Обов'язковою умовою росту епітаксiальної плівки є близькість параметрів елементарної комірки підкладки і плівки, при цьому їх хімічний склад може бути різним. Оптимальним для епітаксiального росту є неузгодженість параметрів решіток в межах 10 %. Кристалічна структура епітаксiального слою значно досконаліше, ніж об'ємного матеріалу, а поверхня епітаксiальних шарів є майже атомарно гладкою.

При атомно-шарової епітаксії кристалів в якості прекурсорів використовують летючі сполуки компонентів вирощуваної плівки. Особливістю технології є те, що прекурсори осідають на підкладці окремо.

Після осадження одного прекурсора реакційна камера відкачується або промивається потоком інертного газу (азоту або аргону), після чого в камеру вводиться другий прекурсор, і так далі. Так, наприклад, при осадженні плівки електроліту *YSZ* в якості прекурсорів можуть використовуватися газоподібні з'єднання диметиламід цирконію і метилциклопентадієніл ітрію [45]. На першій стадії поверхню підкладки обдувається газоподібним диметиламидом цирконію, потім камера промивається аргоном, далі в реакційну камеру запускається кисень, потім камера знову продувається аргоном (рис. 3.5). У залежності від співвідношення  $Zr / Y$  наноситься певне число шарів цирконій-кисень, потім шар ітрій-кисень.

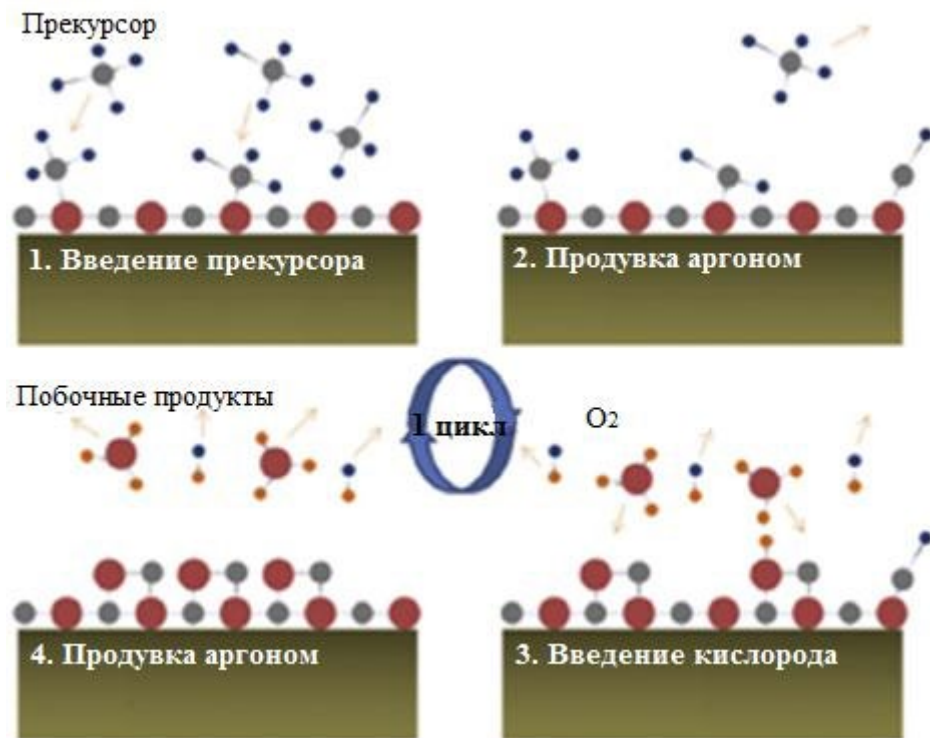


Рисунок 3.5. Схема осадження плівки *YSZ* методом молекулярного нашарування [45]

Перевагою технології атомно-шарової епітаксії є можливість створювати багатоеlementні плівки з заданим складом, концентрацією носіїв і кількістю гетерослоїв. Цей унікальний метод дозволяє наносити надтонкі плівки рівномірної товщини на поверхні будь-якого розміру і будь-якої конфігурації.

### 3.2.2. Осадження плівок з рідких розчинів прекурсорів

Отримання плівок методом осадження з рідких розчинів отримало широке поширення в останні роки. В англomовній літературі метод називають Chemical Solution Deposition або Liquid Phase Deposition (CSD або LPD). За допомогою розчинних технологій успішно отримують плівки простих і складних оксидів, в тому числі електролітів [37-39].

Технологія хімічного осадження плівок з розчинів прекурсорів включає наступні основні стадії:

- приготування розчину прекурсорів;
- нанесення розчину на поверхню підкладки;
- низькотемпературна обробка, при якій відбувається висушування, піроліз органічних сполук і формування аморфної плівки;
- високотемпературна обробка, при якій утворюється щільна кристалічна плівка необхідного складу.

Для успішної реалізації технології осадження плівок з розчинів прекурсорів повинні виконуватися наступні умови:

- достатня розчинність прекурсорів в розчиннику;
- добра змочувальна здатність розчину по відношенню до матеріалу підкладки;
- достатня тимчасова стабільність плівкоутворювального розчину для забезпечення відтворюваності властивостей плівок;
- при хімічній взаємодії прекурсорів всі побічні продукти реакцій повинні йти в газову фазу, щоб на підкладці осідали лише потрібні іони;

- розчин прекурсорів повинен залишатися гомогенним протягом всіх технологічних стадій - при нанесенні на підкладку, сушінні, високотемпературній обробці – щоб уникнути кристалізації прекурсорів в окремі фази;
- реологічні властивості плівкоутворювального розчину повинні забезпечувати однорідність покриття по товщині при нанесенні на підкладку;
- при висушуванні і високотемпературній обробці, плівка не повинна розтріскуватися.

Крім того, повинні виконуватися умови, загальні для всіх технологій отримання плівок, а саме, деградаційні процеси в підкладці, а також взаємодія матеріалів підкладки і плівки в процесі нанесення і термообробки плівки повинні бути виключені або мінімізовані.

При виконанні цих умов хімічне осадження з рідких розчинів прекурсорів є швидким, відносно простим технологічно і економічним способом отримання плівок.

В якості прекурсорів використовують різні хімічні сполуки-неорганічні солі, гідриди, металоорганічні сполуки, розчинні в певній рідині. Розчини можуть бути водними або на органічній основі; при виборі типу розчину слід враховувати розчинність в ньому прекурсорів, а також його змочувальну здатність по відношенню до матеріалу підкладки. Досить часто використовуються безпечні та економічні водні розчини, так як у воді розчиняється велика кількість солей.

Способи нанесення рідких прекурсорів на підкладку різні – шляхом розпилення розчинів з подальшим перенесенням і конденсацією частинок аерозолі на підкладці (Spraying), центрифугуванням основи з нанесенням на її поверхню розчином (Spin-Coating), методом занурення підкладки в розчин з подальшим повільним витягуванням підкладки з розчину (Dip-Coating).

### 3.2.3. Метод золь-гель

Технологія золь-гель використовується при отриманні оксидних нанопорошків, кераміки, а також тонких плівок. Основна перевага методу золь-гель полягає у високому ступені гомогенізації вихідних компонентів, яка досягається завдяки розчиненню солей і оксидів вихідних речовин в розчині, і, внаслідок цього, стає можливим значне зниження температури синтезу матеріалів. Істотною перевагою методу є можливість легко контролювати склад матеріалу шляхом зміни концентрацій вихідних компонентів в розчині. Гідність технології є можливість отримувати більш товсті плівки, чим з істинних розчинів.

Золь-гель технологія заснована на рідкофазному розкладанні металоорганічних солей, алкоксидів металів, солей неорганічних кислот з утворенням золя і подальшим перекладом його в гель.

Золь-гель технологія отримання плівок включає наступні основні стадії:

- приготування розчину прекурсорів і переклад його в золь;
- нанесення золя на підкладку;
- перетворення золя в гель і низькотемпературна обробка (сушка);
- високотемпературна термообробка для синтезу кінцевого продукту матеріалу плівки і формування щільного покриття з хорошою адгезією.

В якості прекурсорів для приготування золь використовують сполуки, здатні до гідролізу: алкоксиди металів  $M(OR)_n$  ( $M$  – метал,  $OR$  – алкоксильні групи), солі неорганічних кислот, металоорганічні солі. З водно-спиртових розчинів цих сполук утворюються золі. Розчинник повинен володіти змочуючою здатністю по відношенню до підкладки.

Для нанесення золя на підкладку використовують методи центрифугування і витягування підкладки з розчину [41]. Застосовуватися



також розпорошення золя в аерозоль з подальшим осадженням крапель аерозолі на підкладку, в цьому випадку метод має схожість з газофазними хімічними технологіями осадження плівок.

Метод центрифугування використовується для отримання тонких плівок на плоских підкладках. Процес нанесення золя методом центрифугування схематично представлений на рис. 3.6. Крапля розчину (золя) наноситься в центр підкладки, яка повільно обертається або є нерухомою. Потім підкладка починає обертатися з високою кутовою швидкістю, в результаті чого під дією відцентрової сили крапля розтікається по поверхні. При обертанні одночасно відбувається інтенсивне випаровування рідкої фази з золя. При центрифугуванні товщина і однорідність плівок залежать від в'язкості, складу золя, поверхневого натягу, стану поверхні підкладки, а також від параметрів процесу – швидкості обертання центрифуги, температури, вологості навколишнього середовища [44].

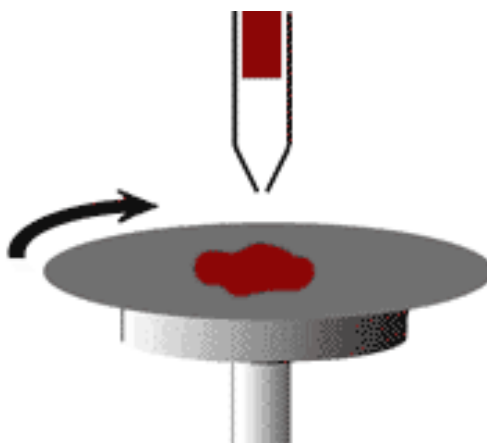


Рисунок 3.6. Схема процесу нанесення золя методом центрифугування

При нанесенні золя методом витягування можна отримувати плівкові покриття на підкладках довільної форми. Метод включає наступні стадії: занурення підкладки в розчин, витримка в розчині, повільне витягування підкладки з розчину з постійною швидкістю і сушка. Як правило, після сушіння плівки піддають високотемпературній обробці для синтезу і

кристалізації. Процес нанесення золя методом витягування схематично представлений на рис. 3.7.

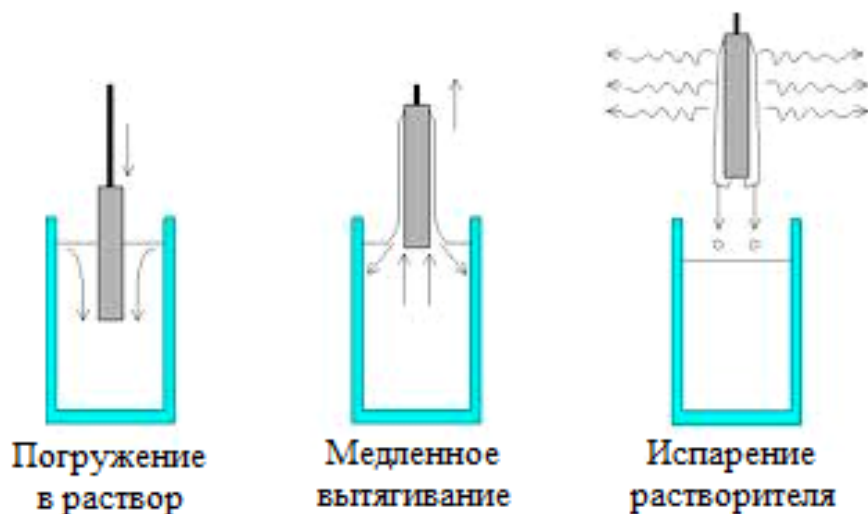


Рисунок 3.7. Схема процесу нанесення золя методом витягування [38]

Морфологія плівок, отриманих витягуванням з розчину, визначається безліччю факторів – шорсткістю поверхні підкладки, швидкістю витягування з розчину, в'язкістю, складом і концентрацією розчину, температурою і вологістю навколишнього середовища. Як правило, товщина одержуваних плівок не перевищує 100 нм. Для отримання більш товстих плівок цикл «витягування – сушка – високотемпературна обробка» повторюють необхідну кількість разів.

При нанесенні золя на поверхню підкладки в ньому інтенсивно протікають процеси гелеутворення і сушіння. Ця стадія має велике значення для формування суцільної гомогенної плівки. При сушінні відбувається значне зменшення маси і обсягу гелю, обумовлене видаленням з нього води, спирту, органічних залишків. Оскільки випаровування йде з поверхні тіла, виникає градієнт концентрації рідкої фази і відповідний йому градієнт стиснення. Тому в процесі сушіння виникають напруження, і гель може розтріскуватися. Процес утворення тріщин при висушуванні розчинів, нанесених на підкладку, мало вивчений. Очевидно, що напруження пропорційні швидкості сушіння і товщині гелю, і що, чим тонший шар гелю на поверхні

підкладки і чим повільніше здійснюється сушка, тим більше однорідним виходить плівкове покриття.

Автори роботи [46] вивчали особливості формування візерунка тріщини в плівках водних розчинів різних білків і виявили загальні закономірності: висихання плівки починається з периферії з переміщенням фронту застигання до центру, після чого починається формування структури типу «ромашка», що складається з тріщин, спрямовані від периферії до центру, далі в «ромашці» формується квазікомірчаста структура, потім у клітинках утворюються спіральні тріщини (рис. 3.8).

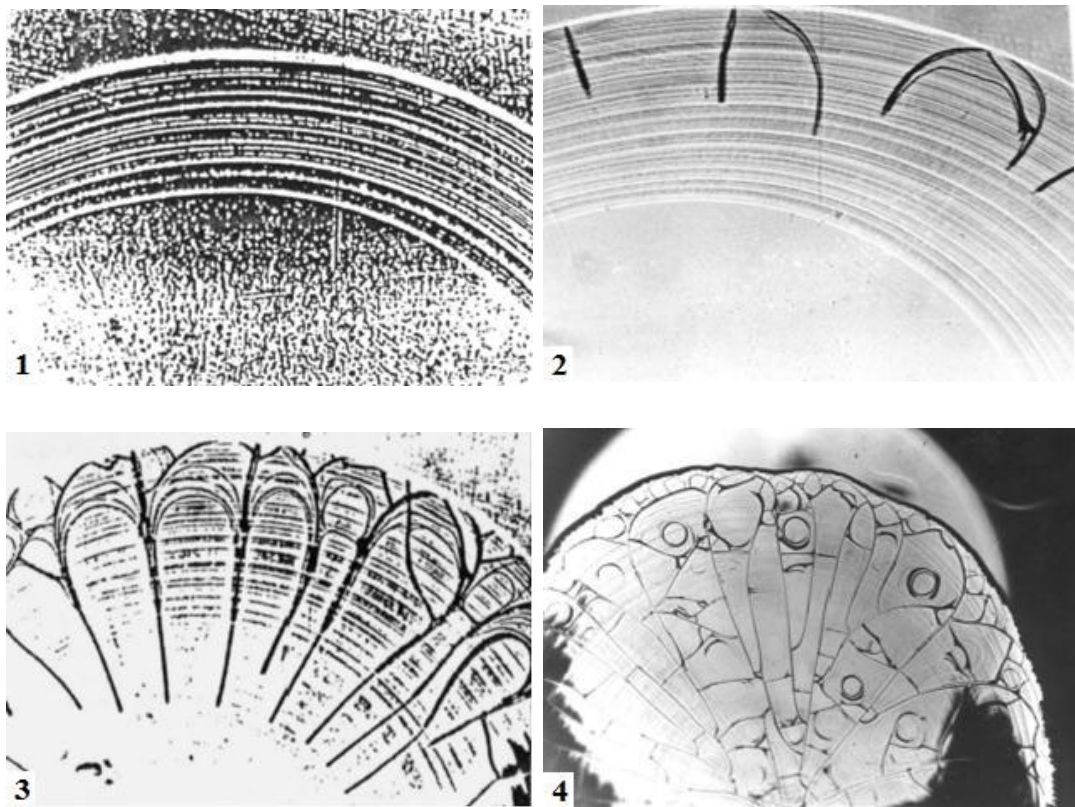


Рисунок 3.8. Формування візерунка тріщин колоїдної системи – водного розчину білка – після нанесення на підкладку 1 – рух фронту висихання від периферії до центру, 2 – початок формування «ромашки», 3 – «ромашка» і початок утворення осередків, 4 – коміркова структура з зародками спіральних ядер [46]

Для запобігання утворення тріщин необхідно ретельно підбирати режим нанесення і висушування золя. Після розтріскування на стадії висушування процес отримання суцільної щільної плівки дещо ускладнений. У разі кристалогідратів заліковування тріщин можливо за допомогою термообробки – при нагріванні відбувається плавлення, і тріщини зникають. Інший спосіб позбавлення від тріщин – багаторазове нанесення золя.

#### 3.2.4. Осадження плівок з істинних розчинів

Вирішенням проблеми розтріскування, часто виникає при отриманні плівок золь-гель методом, може бути використання не колоїдних, а справжніх хімічних розчинів прекурсорів. Істинні розчини є менш в'язкими і тому краще розтікаються по поверхні підкладки, утворюючи покриття дуже малої товщини. Завдяки малій товщині в процесі висушування в обсязі плівки не виникають напруги, і тому не відбувається розтріскування. Як і в золь-гель технології, розчини можна наносити на підкладку методами центрифугування, витягування підкладки з розчину або за допомогою розпилювального піролізу. Після нанесення на підкладку з розчину активно випаровується розчинник, концентрація розчиненої речовини зростає, частинки взаємодіють один з одним з утворенням кластерів, в результаті чого істинний розчин перетворюється в золь, а потім в гель.

Заключна технологічна операція процесу отримання плівок – високотемпературна термообробка. При нагріванні відбувається подальше видалення води, спирту, органічних залишків, протікає синтез кінцевого з'єднання, що утворює плівку, йде кристалізація. Ця стадія має великий вплив на мікроструктуру і, отже, на фізичні властивості плівок. Оптимізація режиму високотемпературної термообробки дозволяє здійснювати «налаштування» властивостей плівки під конкретні завдання.

Мала товщина обложеної плівки (десятки нанометрів) при використанні справжніх розчинів є перевагою методу, дозволяє уникнути

утворення тріщин. Однак у тих випадках, коли потрібно отримати плівку більшої товщини, цикл нанесення і термообробки потрібно повторювати певну кількість разів, що приводить до збільшення кількості технологічних стадій, витрат енергії і, відповідно, подорожчання процесу.

### 3.2.5. Порошковий метод

Нерідко для отримання покриттів використовують не розчини, а суспензії, що представляють собою суспензію дрібнодисперсної твердої фази в рідкому середовищі. Для приготування суспензії спочатку готується дрібнодисперсний порошок певного складу, відповідного до складу покриття. Тому такі методи отримання покриттів називають порошковими. Розмір частинок порошку становить, як правило, від декількох десятків до сотень нанометрів. Порошок змішується з рідким дисперсійним середовищем, це може бути вода, етанол, інші органічні рідини або їх суміші. Отриману суспензію наносять на підкладку методами трафаретного друку, лиття (tape-casting або doctor blade), центрифугування, занурення, розпилювального піролізу або електрофоретичного осадження (див. нижче), після чого спікають при високій температурі. Режим термообробки багато в чому визначає мікроструктуру покриття.

Порошковий метод не є хімічним, так як хімічних перетворень на підкладці або в безпосередній близькості від неї не відбувається. Однак представляється доцільним розглядати його разом з хімічними розчинними технологіями, оскільки в них використовується загальний принцип отримання плівки з рідкого середовища і, в основному, ті ж методи нанесення покриттів.

Порошковий метод часто використовується для отримання плівок твердооксидних електролітів, а також електродів ТОТЕ. Оскільки розмір частинок твердої фази порівняно великий (частки мікрметра), то і товщина

одержуваних порошковим методом покриттів досить велика, вона, як правило, становить кілька мікрометрів.

### 3.3. Електрохімічні методи осадження плівок

Електрохімічні методи отримання тонких плівок, такі як електролітичне і електрофоретичне осадження, доцільно виділити в самостійну групу.

Останнім часом електрохімічні методи отримання тонких плівок інтенсивно розвиваються і привертають все більш широку увагу дослідників і технологів. В сучасній промисловості широко поширений електролітичний, або гальванічний метод отримання покриттів. Електроліз-це окислювальний процес, що протікає на електродах при проходженні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту. Таким чином, електроліз є електрохімічним методом осадження плівок.

Електролітичне осадження є дуже старим способом нанесення покриттів. Гальванічні покриття знайшли широке застосування в промисловості завдяки широкому вибору матеріалу покриття-метали, сплави і навіть композиційні покриття-і високої технологічності процесу. Істотними недоліками електролітичного нарощування є порівняно низька продуктивність процесу і значне виділення шкідливих речовин.

Принципова схема гальванічного процесу представлена на рис. 3.9. У рідкий електроліт занурюються анод і катод. При пропусканні постійного електричного струму йде процес електролізу: анод розчиняється, на поверхні катода утворюється покриття. Таким способом отримують катодні покриття з чистих металів і сплав.

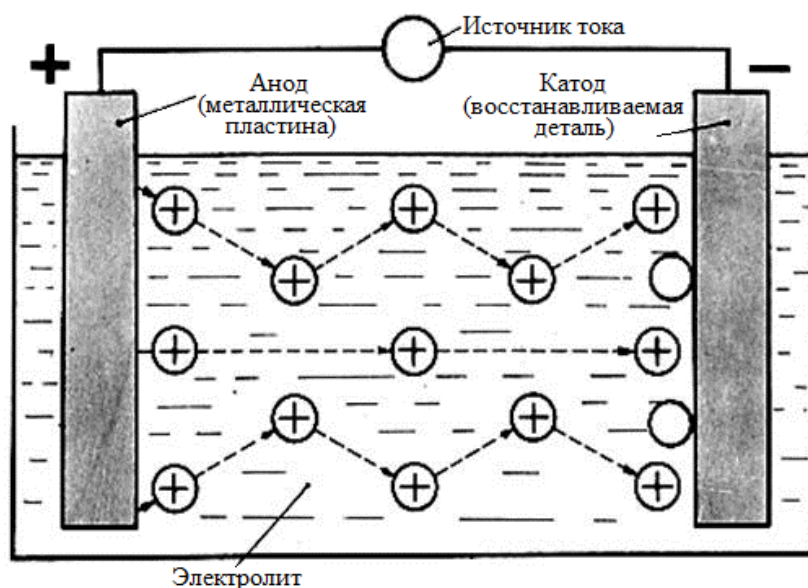


Рисунок 3.9. Схема процесу електролітичного осадження [48]

Метод широко застосовується для нанесення функціональних захисних покриттів і відновлення зношених поверхонь деталей [41]. Основні напрямки електролітичного осадження – осадження благородних і рідкісних металів, нікелювання і хромування (для підвищення зносостійкості і твердості поверхонь деталей), міднення і лудіння (для поліпшення притирання деталей), сріблення і хромування (для підвищення відбивної поверхні). Для декоративних цілей використовують, як правило, нікелювання, хромування і сріблення. Методом електролітичного осадження можливе осадження оксидних плівок при використанні розчинів або розплавів електролітів, насичених киснем. Так, електрохімічним осадженням з водного розчину  $ZnCl_2$  з попереднім електролізом насиченого киснем розчину  $KCl$  можна отримати плівки  $ZnO$  [50]. Оксид цинку застосовується в якості матеріалу для фотоопорів, напівпровідникових світлодіодів, прозорих контактів, сонячних елементів та інших елементів для прозорої тонкоплівкової електроніки та оптоелектроніки.

На електролітичному способі отримання покриттів заснована гальванопластика – процес осадження металу на формі, що дозволяє створювати ідеальні копії вихідного предмета.

Для отримання керамічних і композиційних покриттів використовують суспензії, що представляють собою електроліти з добавкою певної кількості високодисперсного порошку. У цьому випадку поряд з електролітичними процесами, коли відбувається впорядкований рух іонів в провідних рідинах в електричному полі, протікають електрофоретичні процеси, при яких частинки дисперсної фази переміщуються в рідкому середовищі під дією електричного поля. При проходженні струму через електроліт на катоді осідає метал і частинки порошку, які скріплюються металевою матрицею. Наявність другої фази в структурі композиційних покриттів істотно впливає на їх фізико-механічні властивості. Як матеріал другої фази застосовуються бори́ди, карбіди, нітриди, силіциди, абразивні порошки. Очевидно, що для протікання процесу електрофоретичного осадження необхідне використання дуже дрібнодисперсних, а краще нанодисперсних порошоків матеріалу, з якого повинна бути отримана плівка.

Метод електрофоретичного осадження застосовується для отримання неметалевих плівок. Активний розвиток метод отримав в 80-х рр. минулого століття у зв'язку з необхідністю отримання функціональних керамічних покриттів. Електрофоретичне осадження плівок здійснюється на провідні підкладки, проте відомі модифікації методу, що дозволяють отримувати покриття на непровідних підкладках [51]. За допомогою електрофоретичного осадження були отримані плівки  $CdS$  [52] і  $BaTiO_3$  [53,54], плівки твердооксидних електролітів  $YSZ$  [54] і  $CeO_2$  [55]. Розроблена технологія електрофоретичного осадження плівок оксиду цирконію для медичних цілей [56].

### **Висновки до розділу:**

В даному розділі були розглянуті фізичні, хімічні і електрохімічні методи нанесення тонких прозорих провідних оксидів, але проаналізувавши



всі методи ми можемо стверджувати, що саме магнетронний метод нанесення є найкращим способом нанесення тонких плівок  $ZnO$  і  $ITO$ , оскільки має ряд переваг:

- висока швидкість осадження (до декількох мкм/хв) і можливість її регулювання в широких межах;
- збереження співвідношення основних компонентів при розпорошенні складних речовин;
- висока чистота плівок;
- можливість зміни структури і властивостей плівок за рахунок потенціалу зміщення на підкладці, тиску і складу газового середовища, одночасного розпорошення декількох мішеней;
- висока адгезія плівки до підкладки;
- низька пористість плівок навіть при малих товщинах;
- можливість проведення процесу в реактивному середовищі розрідженого газу, що дозволяє отримувати плівки оксидів та інших сполук;
- висока рівномірність елементного складу осаджуючої плівки по товщині;

## РОЗДІЛ 4. ОТРИМАННЯ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИЧНИХ ПОКРИТТІВ

### 4.1. Вакуумна установка УВН-70А1

Після переконання, що саме магнетронний метод нанесення забезпечує можливість створення з високою повторюваністю тонких плівок заданого складу без домішок і дефектів і, як наслідок, з високою стабільністю електромеханічних параметрів, було вирішено використовувати для отримання прозорих провідних шарів на основі оксидів *ITO* і *ZnO* на вакуумній установці УВН-70А1, зовнішній вигляд якої показаний на рис. 4.1.

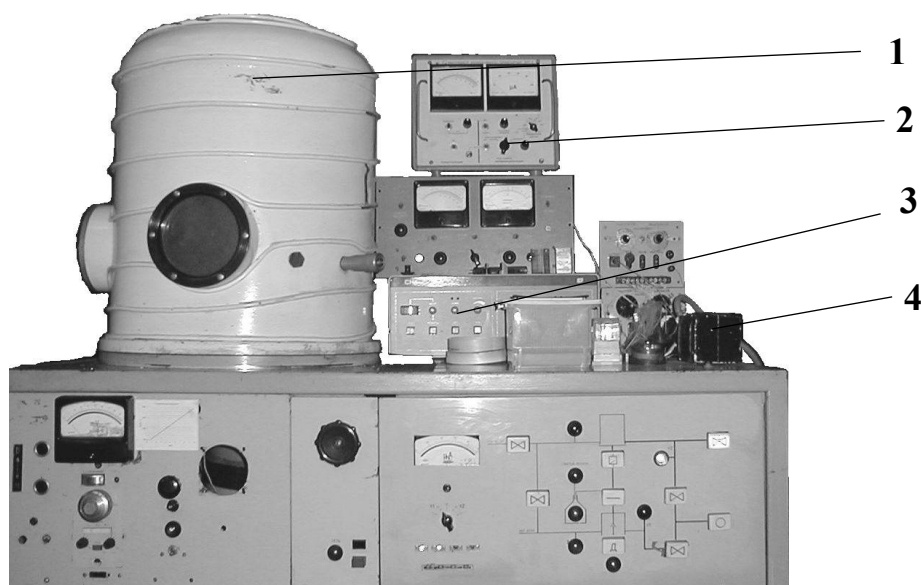


Рисунок 4.1. Вакуумний пост УВН-70А1 (зовнішній вигляд):

1 - ковпак; 2 - вакуумметр ВІТ-2П; 3 - система напуску СНА-2;

4 - натікач з п'єзострайкційним приводом.

Підковпачний пристрій (рис. 4.2.) складається з нагрівача (1), магнетрона (2) і каруселі (4), на якій встановлені шість підкладкотримачів (3), які по черзі проходять через зону нагрівання і розпорошення, одночасно обертаючись навколо своєї осі, завдяки чому, досягається висока однорідність товщини плівки по всій площі підкладки.

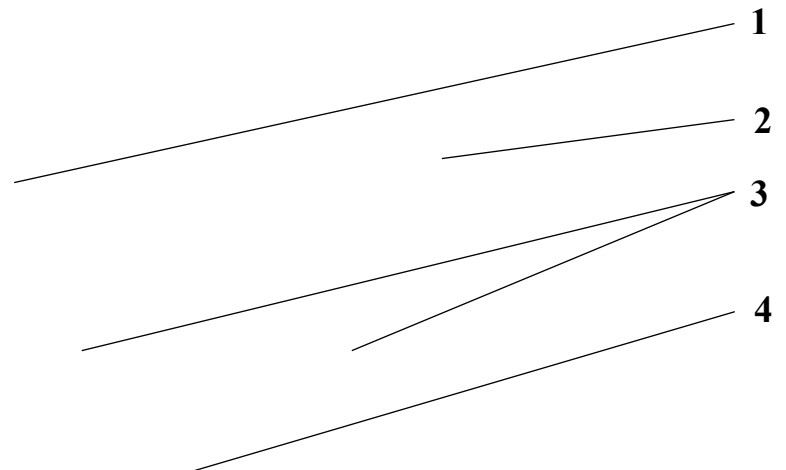


Рисунок 4.2. Підковпачний пристрій:

1 - нагрівач; 2 - магнетрон; 3 - підкладкотримач (6 штук); 4 - карусель.

Нагрівання підкладок здійснюється за допомогою системи нагріву та стабілізації температури підкладок (рис.4.3.).

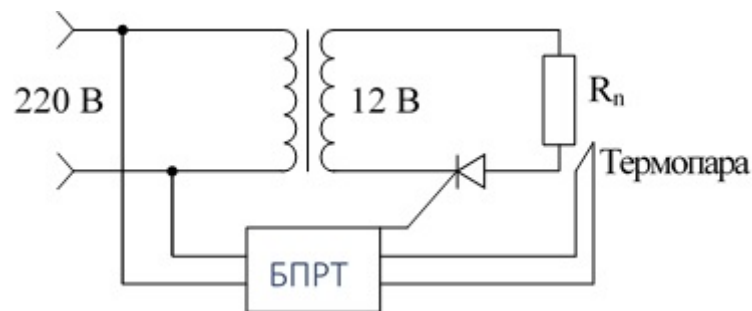


Рисунок 4.3. Система нагріву і стабілізації температури

Потужність нагріву підкладок  $\sim 600$  Вт, максимальна температура -  $180^{\circ}\text{C}$ , точність підтримки температури -  $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ .

Магнетронною розпилювальною системою в даній установці є магнетрон круглого типу  $\varnothing 125$  мм (рис. 4.4.). Мішень являє собою водоохолоджувальну ванну, заповнену сплавом ІТО-5. У магнетроні встановлені постійні кобальт-самарієві магніти КС-37.

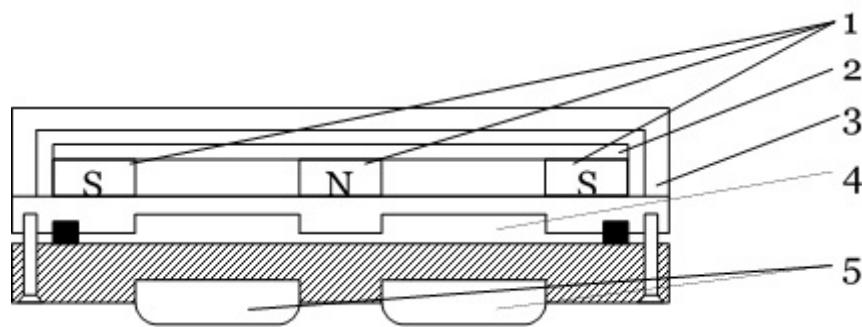


Рисунок 4.4. Конструкція магнітної розпилювальної системи:

1 - магніт КС-37; 2 - магнітопровід; 3 - захисний шар; 4 – канал водоохолодження; 5 - сплав ІТО-5 [14].

Граничний робочий тиск в камері  $4 \cdot 10^{-3}$  Па. Для отримання плівок ІТО використовувалася суміш  $Ar:O_2$  у співвідношенні 60:40. Потрібний тиск робочої суміші в процесі розпорошення підтримувалося за допомогою двоканальної системи напуску СНА-2 (надалі система напуску), призначеної для дистанційного, регульованого напуску газів по двох каналах в різних електронно-іонних, іонно-плазмових та інших установках. Крім того, при експлуатації в пристроях мають зворотний зв'язок, СНА-2 дозволяє автоматично підтримувати заданий тиск в діапазоні робочих тисків. Система напуску складається з натікача з п'єзострікційним приводом і блоку керування. В основу принципу роботи натікача покладено використання п'єзострікції кераміки для регулювання зазору в перепускному отворі, а отже, і величини напуску газу в газоаналізatori або інші системи. Використання п'єзострікційної кераміки, подовження якої прямо пропорційно прикладеній електричній напрузі, дозволяє практично безінерційно керувати напуском і з високою точністю дистанційно встановлювати необхідний тиск в системі як в ручному, так і автоматичному режимі.[56]

Система напуску складається з блоку керування і натікача з п'єзострікційним приводом (рис. 4.5.), блок-схема включення СНА-2 в загальну систему приведена на рис. 4.6.



Рисунок 4.5. Система напуску CHA-2:

1 - блок управління; 2 – п'єзостракційний натікач.

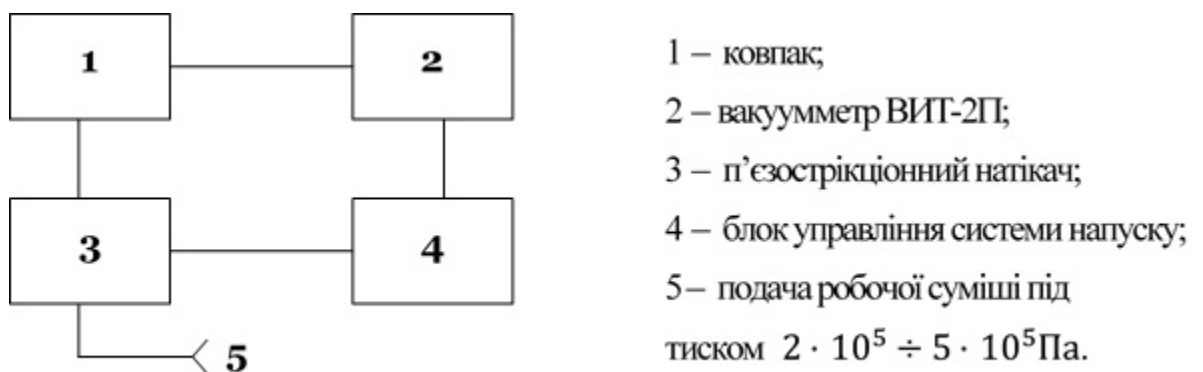


Рисунок 4.6. Блок-схема подачі і стабілізації тиску робочої суміші.

Для дистанційного керування натікачем і контролю роботи системи в автоматичному режимі використовується блок керування зі стабілізованим джерелом напруги.

Блок керування дає можливість [20]:

- плавно регулювати вихідну напругу в межах приблизно від  $(40 \pm 10)$  В до  $(1450 \pm 50)$  В;
- контролювати наявність вихідної напруги вбудованим індикатором;
- переходити з ручного регулювання величини напуску на автоматичну;
- змінювати фазу і величину опорної напруги для правильної роботи системи напуску в автоматичному режимі роботи;

- регулювати постійну часу підсилювача в широких межах;
- відключати (закривати) натікач незалежно від режиму роботи.

Технологічний цикл нанесення плівок *ITO* і *ZnO* включає такі процеси:

- Установка підкладок зі скла на підкладкотримачі.
- Опускання ковпака і відкачування вакуумного поста до тиску  $3 \cdot 10^{-3}$  Па, одночасно вмикається система нагрівання і стабілізації температури підкладок.
- Напуск робочої суміші ( $Ar: O_2$ ) через СНА-2, встановлення заданого тиску.
- Подача живлення на магнетрон, установка режиму нанесення.
- Розпорошення мішені протягом заданого часу.
- Відключення живлення магнетрона і системи напуску.
- Відключення системи нагріву і стабілізації температури підкладок.
- Напуск повітря і підйом ковпака.

У процесі виконання даної роботи вивчався вплив наступних технологічних режимів на властивості плівок *ITO* і *ZnO*:

- парціального тиску кисню (в діапазоні  $0,09 \div 0,42$  Па для *ITO*, та в діапазоні для *ZnO*)
- струму через магнетрон ( $250 \div 1000$  мА для *ITO*, і для *ZnO*;
- часу розпорошення —  $5 \div 15$  хв.

Контактна система для проведення експериментів формувалася нанесенням системи титан-нікель через маску методом електронно-променевого випаровування: прискорююча напруга, струм емісії, час розпорошення відповідно для титану і нікелю. Далі був проведений монтаж проводів до контактних площадок плівок з подальшим знежиренням поверхні.

Оскільки провідність *ZnO* дуже мала [36], а це означає, що такі плівки не можуть бути використанні, в якості провідних покриттів сонячних

елементів космічних апаратів, тому були проведенні дослідження ВАХ і температурних характеристик тільки для *ITO*.

#### 4.1. Вольт-амперні характеристики плівок *ITO*

Під час експериментів вимірювалися вольт-амперні характеристики зразків, отриманих при режимах:

- зміна тиску робочої суміші;
- зміна струму розпорошення.

Дослідні зразки були встановлені на випробувальний майданчик, електрична схема вимірювання ВАХ приведена на рис. 4.7. Вольт-амперні характеристики зразків були виміряні на постійному струмі в діапазоні напруг 0 – 20 В.

Вимірювання напруги, проводилось вольтметром універсальним В7-21, а струм приладом комбінованим цифровим Щ301-1, блок живлення – джерело живлення постійного струму Б5-49.

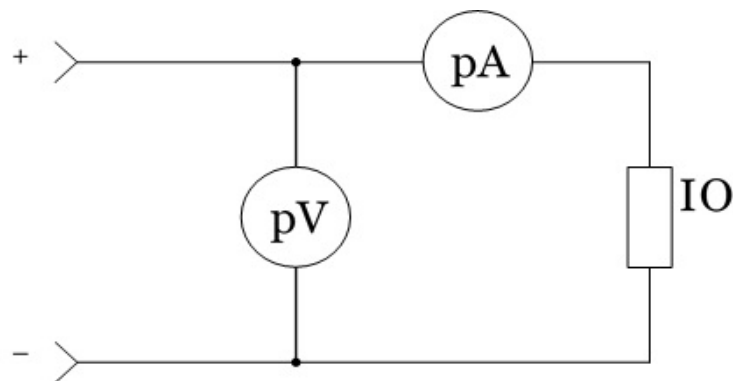


Рисунок 4.7. Схема вимірювання вольт-амперних характеристик.

Результати експерименту показані на графіках (рис. 4.8. і 4.9.). З рисунків видно, що для плівок *ITO* ВАХ є лінійною функцією.

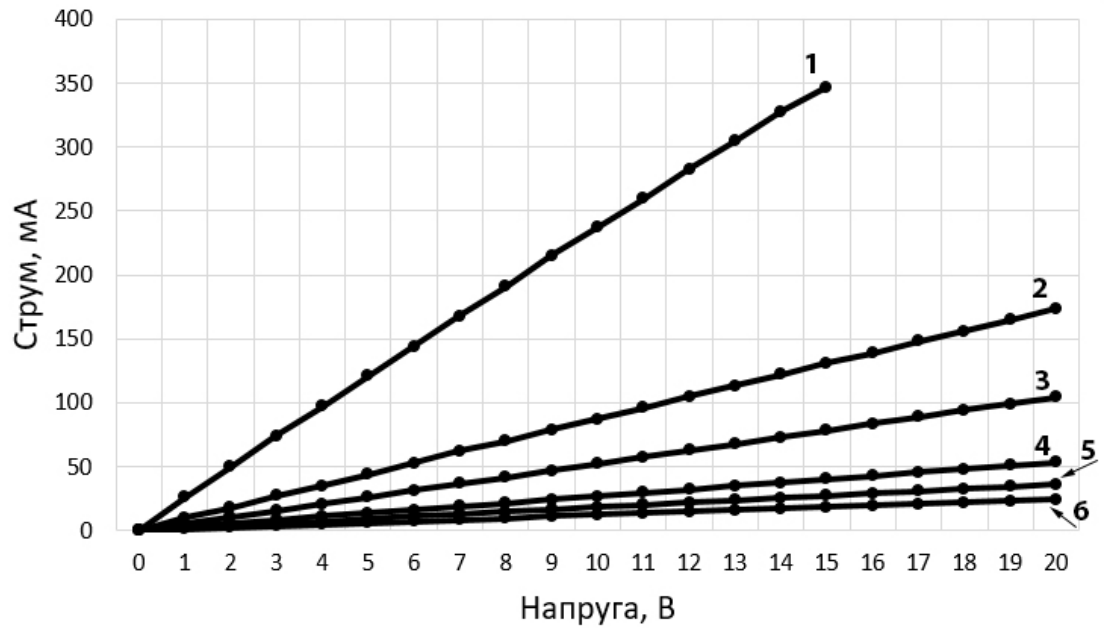


Рисунок 4.8. Вольт-амперні характеристики плівок *ITO* при струмі розпилення 500 мА, для різних значень парціального тиску кисню:

1 - 0,09 Па; 2 - 0,19 Па; 3 - 0,23 Па; 4 - 0,28 Па; 5 - 0,37 Па; 6 - 0,42 Па;

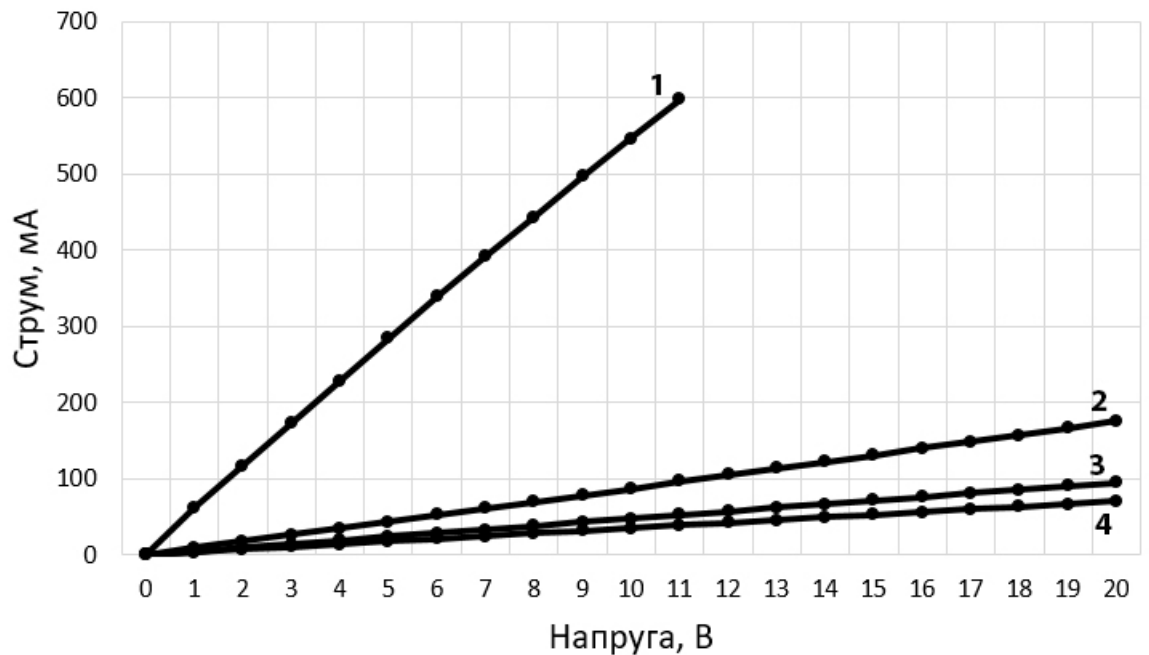


Рисунок 4.9. Вольт-амперні характеристики плівок *ITO* при парціальному тиску кисню 0,23 Па, для різних значень струму розпилення:

1 - 1000 мА; 2 - 750 мА; 3 - 500 мА; 4 - 250 мА.



Вольт-амперні характеристики плівок *ITO* підпорядковуються лінійному закону. З збільшенням парціального тиску провідність плівок зменшується, а збільшення струму розпилення призводить до зростання провідності. Причому, в діапазоні  $250 \div 750$  мА зміна провідності відбувається повільно, а при значення понад 750 мА спостерігається її різке зростання. Такі зміни пов'язані зі зміною структури плівок і змісту в них кисню. Підвищення вмісту кисню призводить до переходу провідності плівок від металевої до напівпровідникової. Це чітко простежується при дослідженні залежності опору плівок від температури.

На рис. 4.10 і 4.11 приведені графіки залежності провідності плівок *ITO* від парціального тиску кисню і струму розпилення.

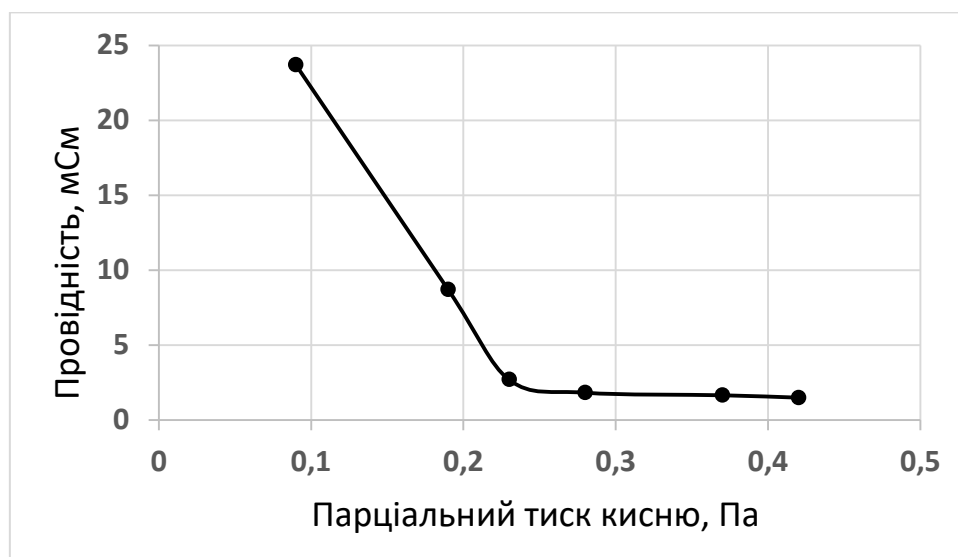


Рисунок 4.10. Залежність провідності плівок *ITO* від парціального тиску кисню при напрузі 10 В.

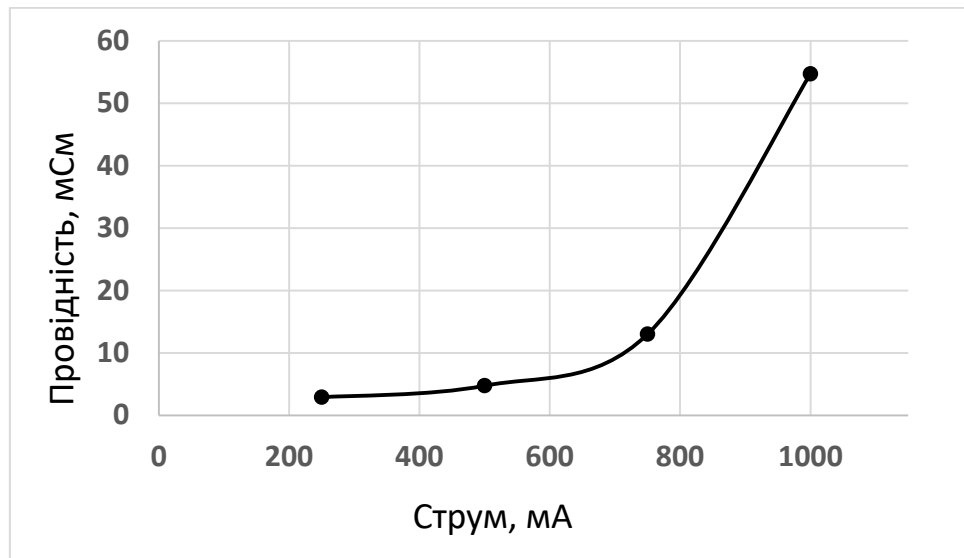


Рисунок 4.11. Залежність провідності плівок *ITO* від струму розпилення при напрузі 10 В.

#### 4.3. Температурні характеристики плівок *ITO*

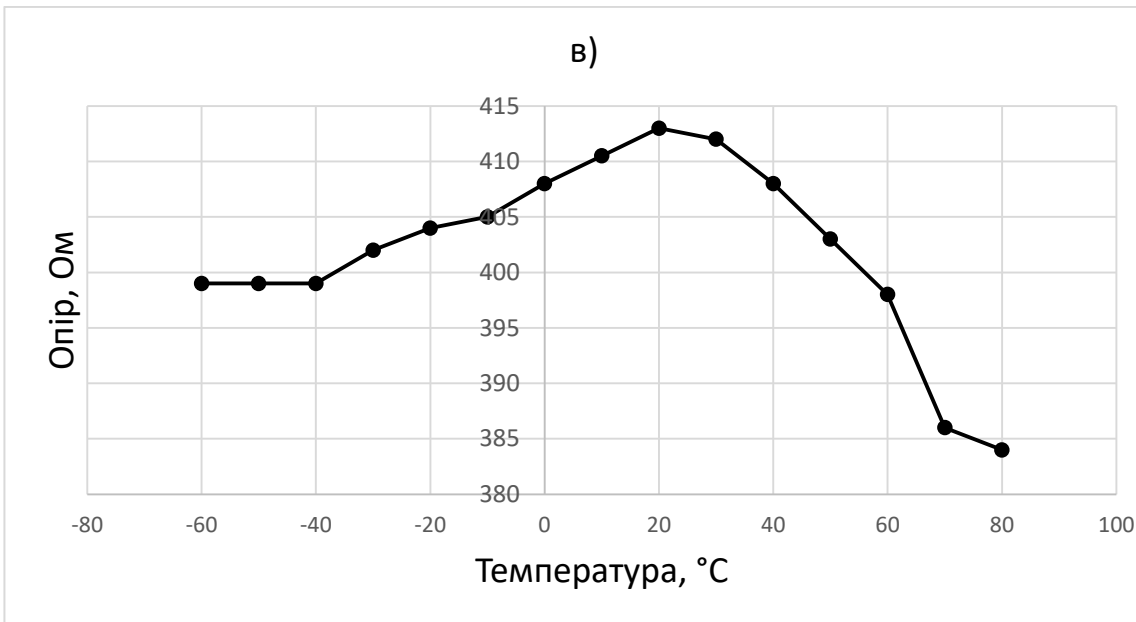
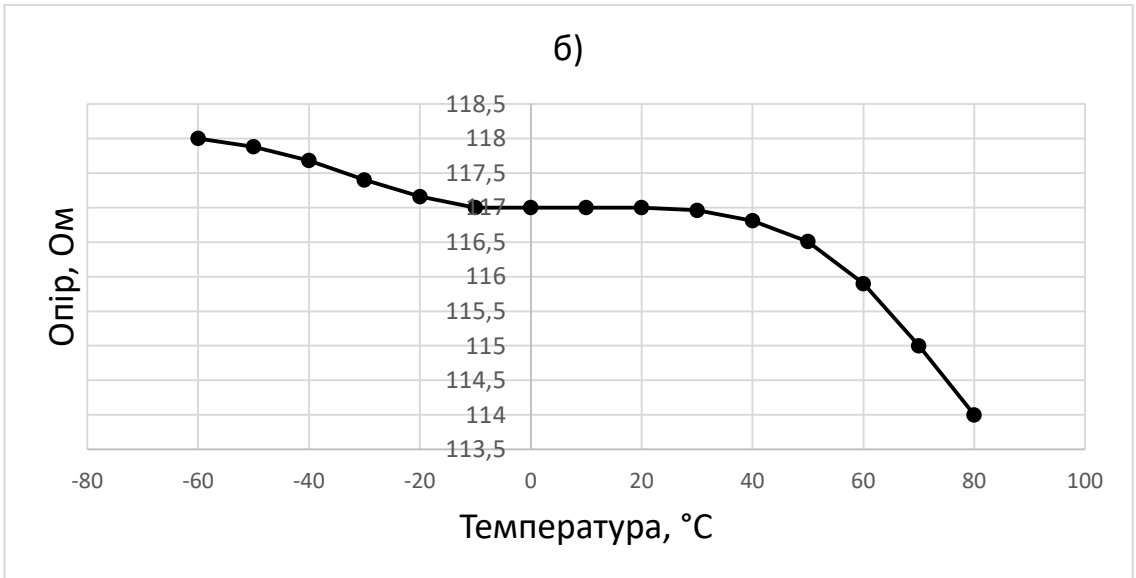
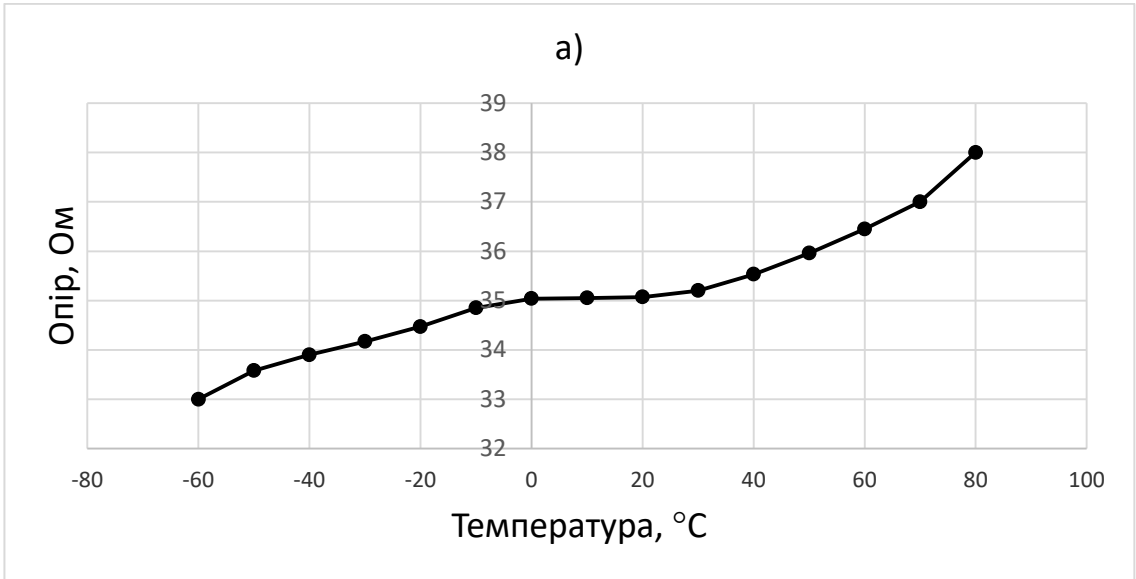
В ході експериментів вимірювалися температурні характеристики зразків, отриманих при режимах:

- зміна тиску робочої суміші;
- зміна струму розпорошення.

Дослідні зразки були встановлені на випробувальний майданчик і поміщені в термошкаф типу МС-71 «Табай».

Опір реєструвався приладом комбінованим цифровим Щ300 при повільному охолодженні і наступному нагріванні ( $-60^{\circ}\text{C} \div +80^{\circ}\text{C}$ ) з витримкою при фіксованій температурі (через кожні  $10^{\circ}\text{C}$ ) протягом 10 хвилин для встановлення термодинамічної рівноваги.

Результати експерименту показані на графіках (рис. 4.12 і 4.13).



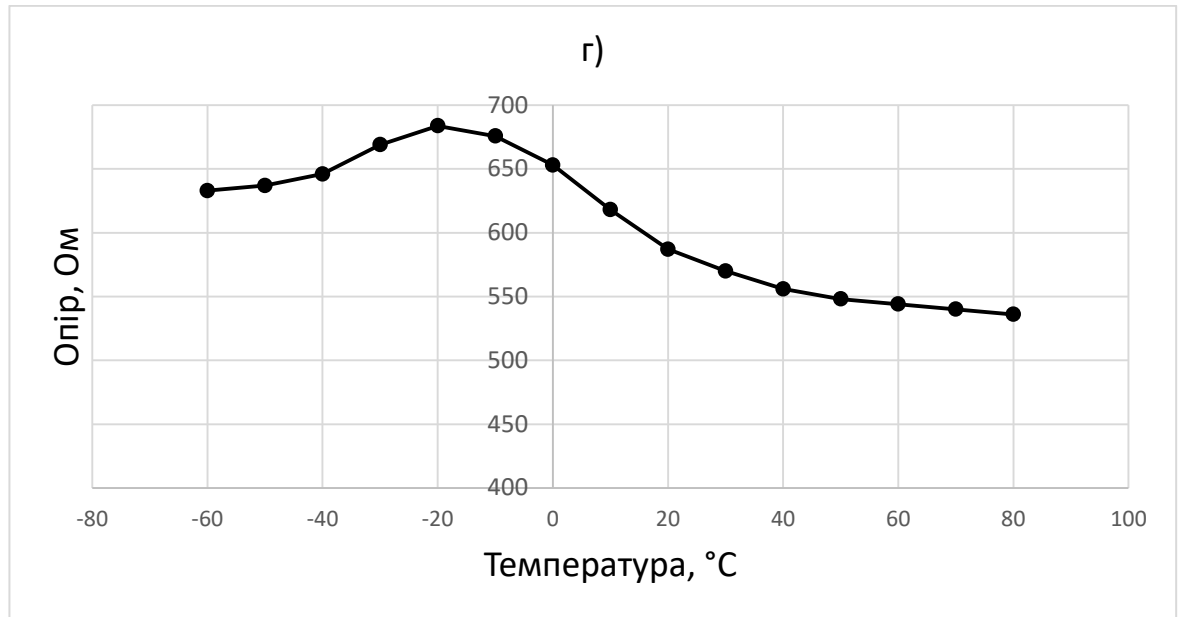
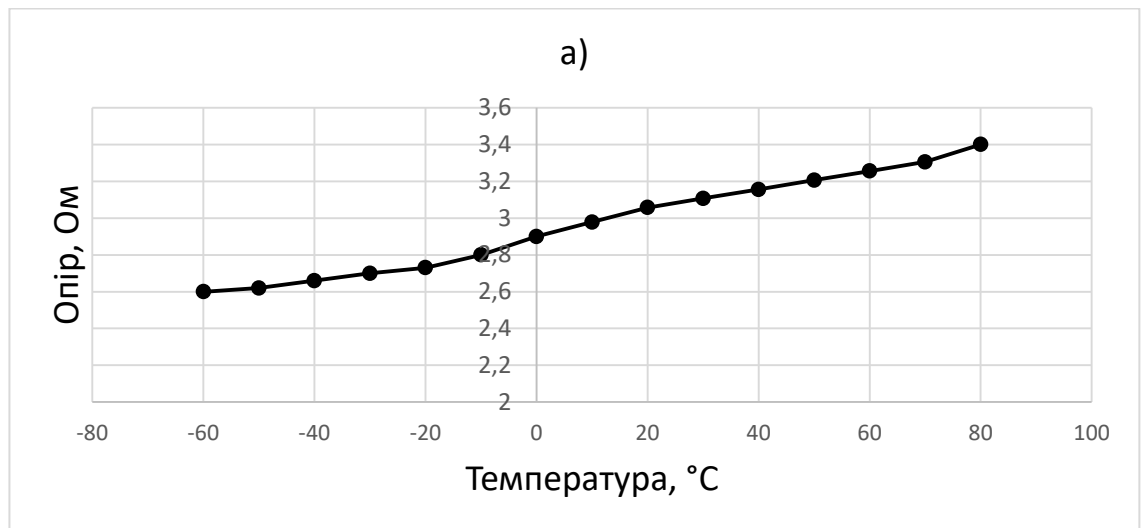
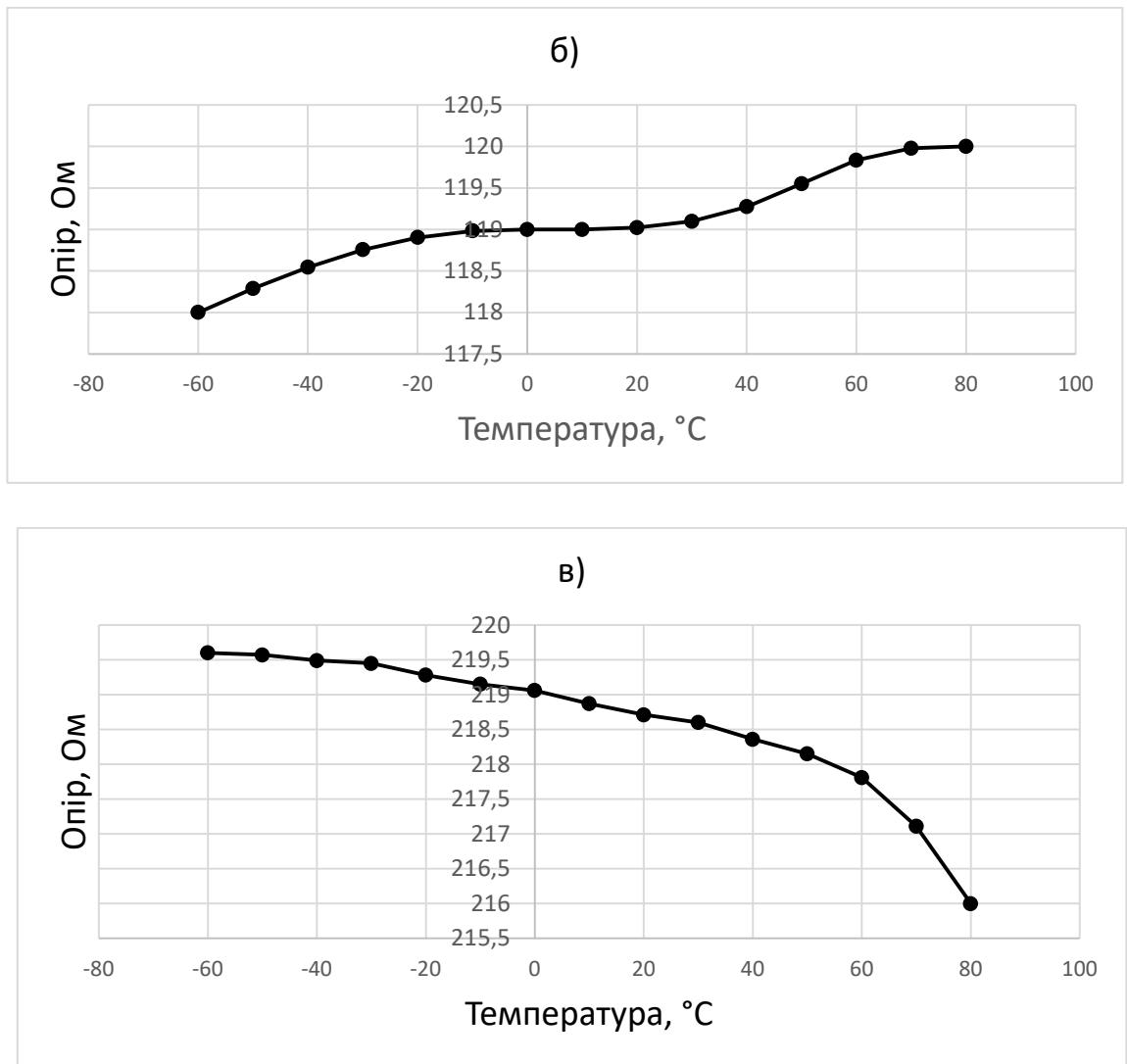


Рисунок 4.12. Залежності опору плівок *ITO* від температури для різних значень парціального тиску кисню: а - 0,19 Па; б - 0,23 Па; в - 0,28 Па; г - 0,37 Па.





Малюнок 4.13. Залежності опору плівок *ITO* від температури для різних значень струму розпилення: а - 1000 мА; б - 750 мА; в - 500 мА.

При струмі розпилення 1000 мА і низькому значенні парціального тиску кисню плівки мають низький опір, який із ростом температури зростає, що характерно для металевих плівок. Основний механізм температурної залежності обумовлений зміною рухливості в результаті фононного розсіювання. На відміну від металів, саме значення ТКО становить  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ , що значно нижче в порівнянні з відомими металами (алюміній, кобальт, нікель, мідь, платина).

Зі збільшенням парціального тиску спостерігаються протяжні стабільні ділянки, де опір практично не змінюється ( $P = 0,19 \div 0,28$  Па). Така поведінка характерна і при напиленні плівок при струмі розпилення 750 мА.

Подальше зростання парціального тиску кисню ( $P = 0,37$  Па) призводить до формування плівки з напівпровідниковими властивостями, що проявляється в температурній залежності опору появою ділянки з негативним температурним коефіцієнтом ( $\text{ТКО} \approx -10^{-3}$ ). У цьому випадку механізм провідності обумовлений зростанням концентрації носіїв заряду і зменшенням рухливості в результаті розсіювання на фононних коливаннях. Причому, в області негативних температур (рис. 5.10, крива 3) відбувається зростання опору за рахунок зміни рухливості, а в області позитивних температур працюють обидва механізми: зростання концентрації носіїв заряду через термо-генерацію і зниження рухливості за рахунок фононного розсіювання.

#### 4.4. Спектральні характеристики плівок *ZnO* і *ITO*

Проаналізувавши ВАХ та температурні характеристики плівок ІТО, були вибрані тільки ті плівки, які можуть гарантувати підвищення ККД сонячних батарей, тобто були осаджених на скляні підкладки при таких технологічних режимах:

- ІТО :
  - сталий струм розпилення (750 мА), парціальний тиск  $O_2$ : 1 – 0,37 Па; 2 – 0,28 Па; 3 – 0,23 Па;
  - сталий парціальний тиск  $O_2$  (0,23 Па), струм розпилення: 4-500 мА; 5-750 мА; 6 – 1000 мА

- ZnO:

- сталий струм розпорошення ( 800 мА), парціальний тиск  $O_2$ : 1 – 0,42 Па; 2 – 0,37 Па; 3 – 0,28 Па;
- сталий парціальний тиск  $O_2$  (0,28 Па), струм розпорошення: 4 – 600 мА; 5-800 мА; 6 – 1000 мА

Вимірювання проводилось на спектрофотометрі СФ-46, результати представлені на рис. 4.14. - 4.17.

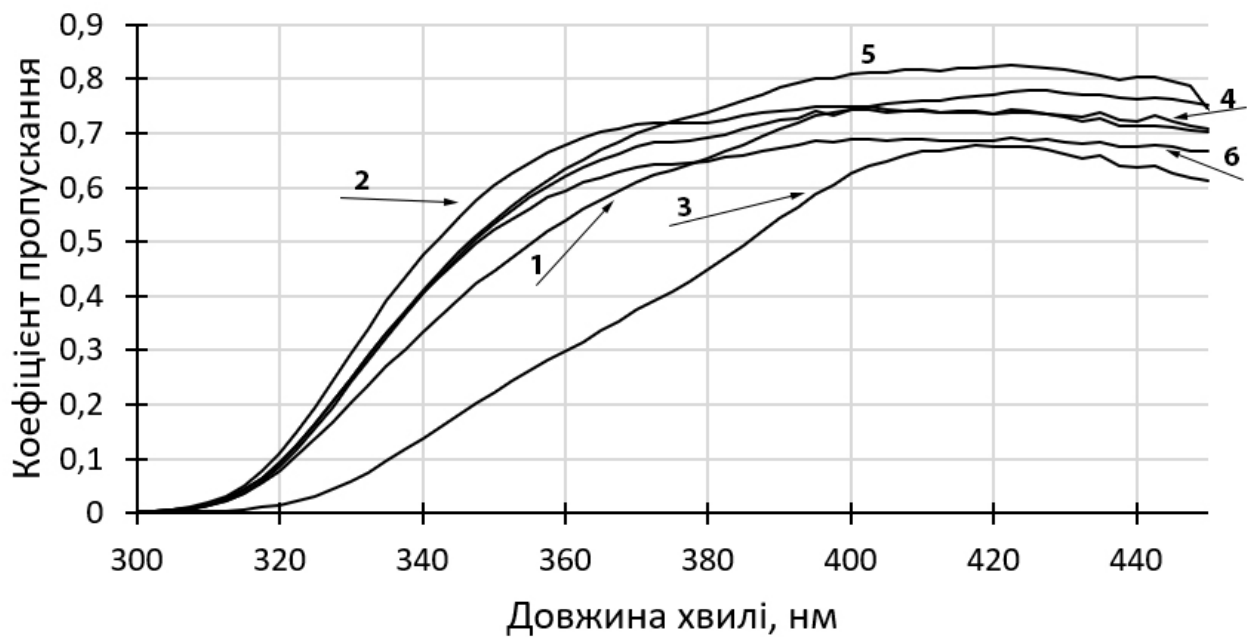


Рисунок 4.14. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання плівок  $ZnO$  в ультрафіолетовому діапазоні

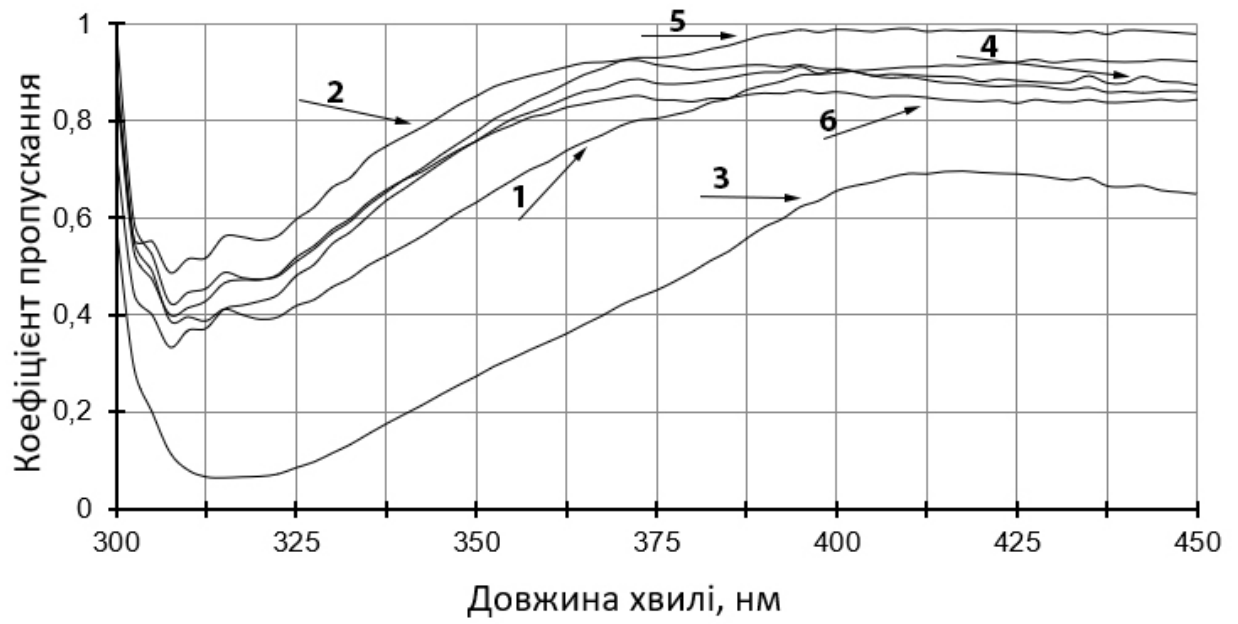


Рисунок 4.15. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання плівок  $ITO$  в ультрафіолетовому діапазоні

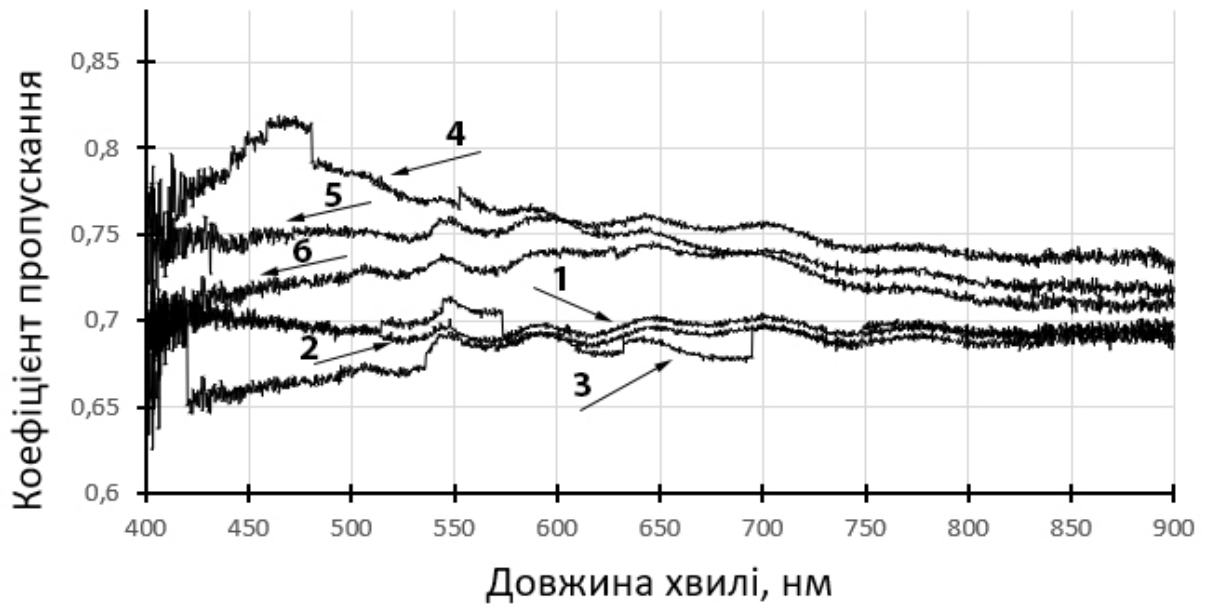


Рисунок 4.16. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання плівок  $ZnO$  в видимому діапазоні



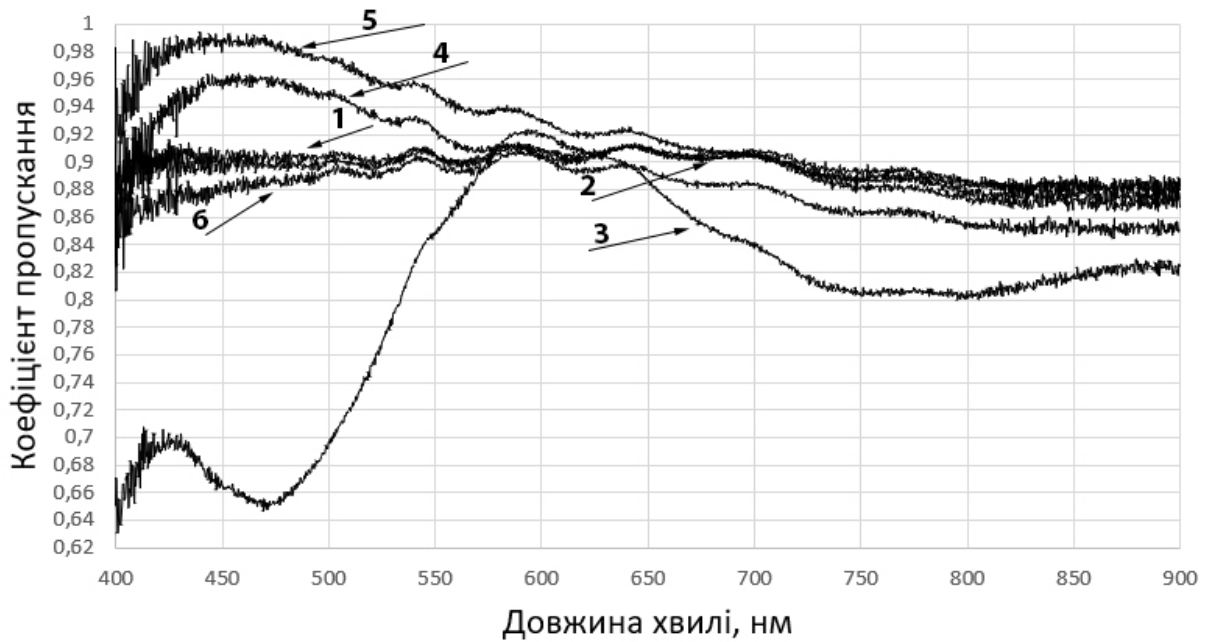


Рисунок 4.17. Спектральні залежності коефіцієнта пропускання плівок *ITO* в видимому діапазоні

В результаті проведених експериментів встановлено можливість керування прозорістю плівок на різних довжинах хвиль.

В області ультрафіолету на довжині хвилі  $\lambda = 350$  нм, спостерігаємо тенденцію притаманну для двох матеріалів (*ZnO* і *ITO*), а саме прозорість падає з ростом струму розпилення, а на залежності прозорості від парціального тиску спостерігається максимум при тиску 0,28 Па. Такий характер пов'язаний зі зміною структури плівки і показника заломлення.

У синьо-блакитній області  $\lambda = 450$  нм залежність прозорості плівки від парціального тиску кисню має мінімум при тиску  $0,19 \div 0,23$  Па і максимум при струмі розпилення  $700 \div 800$  мА. На довжині хвилі  $\lambda = 650$  нм (червоне випромінювання) прозорість практично не залежить від режимів розпилення, але для плівок *ZnO* при сталому парціальному тиску коефіцієнт пропускання більший ніж при сталому струмі розпилення. Така поведінка даної характеристики пов'язано з різницею показника заломлення для різних довжин хвиль і умовами поширення світла в плівці.

**Висновки до розділу:**

Визначивши всі переваги магнетронного методу нанесення тонких оксидних плівок, було вирішено напилювати тонкі плівки за допомогою вакуумного поста УВН-70А1. Отримали шість плівок  $ZnO$ , а також шість плівок ІТО. Процес напилення проходив в двох технологічних режимах: зміна струму робочої суміші та зміна струму розпилення. Для плівок ІТО приведені ВАХ, температурні та спектральні характеристики, а також порівняно спектральні характеристики плівок ІТО і  $ZnO$ .

## РОЗДІЛ 5. РОЗРОБЛЕННЯ СТАРТАП-ПРОЕКТУ

### 5.1. Опис ідеї проекту

Створення стартапу полягає у виготовленні сонячних батарей, які містять у своєму складі плівки *ITO*, які отримуються методом магнетронного розпилення, для космічної промисловості. Зміст ідеї, напрямки застосування, а також вигода для користувача представлені у таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Опис ідеї стартап-проекту.

Зміст ідеї	Напрямки застосування	Вигоди для користувача
Використання тонких плівок <i>ITO</i> , які сформованні магнетронним методом в елементах сонячних панелей.	Космічна промисловість	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Провідний матеріал;</li> <li>• Радіаційно стійкий;</li> <li>• Відмінний коефіцієнт пропускання.</li> </ul>

Основний акцент створення стартапу зроблено на використанні тонких плівок *ITO*, сформованих магнетронним методом з певними технологічними режимами, які покращують характеристики конкурентів і приносить найбільшу вигоду для користувача. Порівняння ідеї стартапу з ймовірними конкурентами надано у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. Визначення сильних, слабких та нейтральних характеристик ідеї проекту.

№ п/п	Техніко економічні характеристики ідеї	(Потенційні) товари/концепції конкурентів			W (слабка сторона)	N (нейтральна сторона)	S (сильна сторона)
		Мій проект	Конкурент1	Конкурент2			
1.	Економічні	850 у.о.	2350 у.о.	960 у.о.			+

2.	Призначення	Виготовлення сонячних елементів	Виготовлення сонячних елементів	Виготовлення сонячних елементів		+	
3.	Надійності	Гарантія 9 років	Гарантія 5 років	Гарантія 4 років			+
4.	Технологічні	Енергоефективність	Енергоефективність	Енергоефективність			+
5.	Ергономічні	-	-	-		+	
6.	Органолептичні	-	-	-		+	
7.	Естетичні	-	-	-		+	
8.	Транспортбельності	Поставляється у конструкції СП	Поставляється у конструкції СП	Поставляється у конструкції СП		+	
9.	Екологічності	Екологічний	Екологічний	Екологічний		+	
10.	Безпеки	Безпечно	Безпечно	Безпечно		+	

Конкурент 1: First Solar

Конкурент 2: Green Tech Trade

## 5.2. Технологічний аудит ідеї проекту

Таблиця 5.3. Технологічна здійсненність ідеї проекту.

№ п/п	Ідея проекту	Технології реалізації	Наявність технологій	Доступність технологій
1.	Виготовлення сонячних панелей космічного призначення на основі ІТО	Магнетронний метод нанесення тонких оксидних плівок	Наявна	Доступно
Обрана технологія реалізації ідеї проекту: Магнетронний метод нанесення тонких оксидних плівок				

## 5.3. Аналіз ринкових можливостей запуску стартап-проекту

Таблиця 5.4. Попередня характеристика потенційного ринку стартап-проекту.

№ п/п	Показники стану ринку (найменування)	Характеристика
1.	Кількість головних гравців, од	2

2.	Загальний обсяг продаж, ум.од/рік	300 тисяч на рік
3.	Динаміка ринку (якісна оцінка)	Швидко зростає
4.	Наявність обмежень для входу (вказати характер обмежень)	Розгортання виробництва
5.	Специфічні вимоги до стандартизації та сертифікації	Потребує
6.	Середня норма рентабельності в галузі (або по ринку), %	180%

Аналізуючи ринок, робимо висновки, що він є досить привабливим для входження.

Таблиця 5.5. Характеристика потенційних клієнтів стартап-проекту.

№ п/п	Потреба, що формує ринок	Цільова аудиторія (цільові сегменти ринку)	Відмінності у поведінці різних потенційних цільових груп клієнтів	Вимоги споживачів до товару
1.	Збільшення строку експлуатації сонячних елементів космічного апарату та низька собівартість	Компанії, які займаються виготовленням СЕ для космічного апарату	-	Високий ступінь захисту, енергоефективність, та низька вартість сонячних батарей.

Таблиця 5.6. Фактори загроз

№ п/п	Фактор	Зміст загрози	Можлива реакція компанії
1.	Потреба в ресурсах	Умови тестування та технічне забезпечення	Співпраця з інвесторами
2.	Наявність кваліфікованих кадрів	Для реалізації продукту потрібні кваліфіковані кадри	Співпраця з HR-агенціями

Таблиця 5.7. Фактори можливостей

№ п/п	Фактор	Зміст можливості	Можлива реакція компанії
1.	Конкуренція	Спонукає покращувати характеристики продукту і знижувати ціну	Модернізація товару
2.	Попит	При існуванні попиту, потрібно постійно удосконалювати технології	Модернізація товару

Таблиця 5.8. Ступеневий аналіз конкуренції на ринку.

Особливості конкурентного середовища	В чому проявляється дана характеристика	Вплив на діяльність підприємства (можливі дії компанії, щоб бути конкурентоспроможною)
1. Вказати тип конкуренції поліполія	Велика кількість можливих конкурентних компаній	Кваліфікаційний персонал, застосування передових технологій
2. За рівнем конкурентної боротьби міжнародний	Не обмежується територіально	Рекламна компанія на професійних івентах.
3. За галузевою ознакою внутрішньогалузева	Боротьба між компаніями які діють в одній галузі економіки, виробляють і товари, що задовольняють одну й ту саму потребу	Аналіз конкурентів
4. Конкуренція за видами товарів: - товарно-видова	Товари одного виду	Знижувати вартість і покращувати характеристики товару
5. За характером конкурентних переваг - цінова	Низькі ціни, порівнянно з конкурентами	Покращувати технології, для зниження ціни
6. За інтенсивністю - немарочна	Значна роль торгової марки	Маркетинг

Таблиця 5.9. Аналіз конкуренції в галузі за М. Портером.

Складові	Прямі конкуренти в галузі	Потенційні конкуренти	Постачальники	Клієнти	Товари замітники
	First Solar	Green Tech Trade	Продається розробниками	Довговічність експлуатації	Немає
Висновки:	Висока інтенсивність, конкуренти давно на ринку	Висока інтенсивність, конкуренти давно на ринку	Не диктують умови для ринку	Товар має бути довговічним	Немає

Для того, щоб бути конкурентно-спроможним на ринку, товар має бути належної якості і низьку ціну, порівняно з конкурентами.

Таблиця 5.10. Обґрунтування факторів конкурентоспроможності.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Обґрунтування (наведення чинників, що роблять фактор для порівняння конкурентних проектів значущим)
1.	Ступінь покращення характеристик СЕ	Конкуренти не мають таких технологій для виготовлення тонких плівок з такими характеристиками
2.	Якість характеристик	Плівки мають володіти захисними, просвітлюючими та провідними характеристиками
3.	Наявність наукових ресурсів	Потрібні наукові ресурси
4.	Економічний (ціна товару)	Ціна повинна бути низька.

Таблиця 5.11. Порівняльний аналіз сильних та слабких сторін проекту.

№ п/п	Фактор конкурентоспроможності	Бали 1-20	Рейтинг товарів конкурентів у порівнянні з "ЗМ"						
			-3	-2	-1	0	1	2	3
1.	Ступінь покращення характеристик СЕ	19							
2.	Якість розробки	18							
3.	Наявність наукових ресурсів	14							

4.	Економічний (ціна товару)	14							
----	------------------------------	----	--	--	--	--	--	--	--

Таблиця 5.12. Альтернативи ринкового впровадження стартап-проекту.

№ п/п	Альтернатива (орієнтовний комплекс заходів) ринкової поведінки	Ймовірність отримання ресурсів	Строки реалізації
1.	Пошук кваліфікованих кадрів	64%	3,5 роки
2.	Налагодження технології	79%	4,5 роки

Обрано альтернативу № 2.

#### 5.4. Розроблення ринкової стратегії проекту

Таблиця 5.13. Вибір цільових груп потенційних споживачів.

№ п/п	Опис профілю цільової групи потенційних клієнтів	Готовність споживачів сприйняти продукт	Орієнтовний попит в межах цільової групи (сегменту)	Інтенсивність конкуренції в сегменті	Простота входу у сегмент
1.	Провідні підприємства	Готові	Достатньо високий	Середній	Складна
Які цільові групи обрано: групу №1					

Таблиця 5.14. Визначення базової стратегії розвитку

№ п/п	Обрана альтернатива розвитку проекту	Стратегія охоплення ринку	Ключові конкурентоспроможні позиції відповідно до обраної альтернативи	Базова стратегія розвитку
1	№ 2	Великі об'єми збуту	Витрати рекламу товару, а також виробництво	Лідерська стратегія на якості СЕ

Обираємо стратегію лідерства на якостях.

Таблиця 5.15. Визначення базової стратегії конкурентної поведінки

№	Чи є проект	Чи буде	Чи буде	Стратегія
---	-------------	---------	---------	-----------



п/п	«першопрохідцем» на ринку?	компанія шукати нових споживачів, або забирати існуючих у конкурентів?	компанія копіювати основні характеристики товару конкурента, і які?	конкурентної поведінки
1.	Ні	Так	Так, якість	Лідерська

Таблиця 5.16. Визначення стратегії позиціонування

№ п/п	Вимоги до товару цільової аудиторії	Базова стратегія розвитку	Ключові конкурентоспроможні позиції власного стартап проекту	Вибір асоціацій, які мають сформулювати комплексну позицію власного проекту (три ключових)
1.	Висока якість захисних і просвітлюючих характеристик	Лідерство на якості	Покращення якості	Висока якість, за низьку ціну

### 5.5. Розроблення маркетингової програми стартап-проекту

Таблиця 5.17. Визначення ключових переваг концепції потенційного товару

№ п/п	Потреба	Вигода, яку пропонує товар	Ключові переваги перед конкурентами (існуючі або такі, що потрібно створити)
1.	Покращення захисних властивостей СЕ	Довший термін служби СБ КА	Покращити захисні властивості СЕ

Таблиця 5.18. Опис трьох рівнів моделі товару

Рівні товару	Сутність та складові
--------------	----------------------

I. Товар за задумом	Тонка, провідна і захисна плівка на основі ІТО
II. Товар у реальному виконанні	Властивості/характеристики
	1. Захисні властивості 2. Провідні властивості 3. Низька ціна 4. Довговічність
	Якість: гарантія 9 років
	Пакування: Сонячні батареї
	Марка: Solarius
III. Товар із підкріпленням	Гарантійний лист
	Логістика
За рахунок чого потенційний товар буде захищено від копіювання: патент	

Таблиця 5.19. Визначення меж встановлення ціни.

№ п/п	Рівень цін на товари замітники	Рівень цін на товари замітники	Рівень доходів цільової групи споживачів	Верхня та нижня межі встановлення ціни на товар/послугу
1.	Немає	1000-5000 у.о.	125000 у.о.	750-1050 у.о./м <sup>2</sup>

Таблиця 5.20. Формування системи збуту

№ п/п	Специфіка закупівельної поведінки цільових клієнтів	Функції збуту, які має виконувати постачальник товару	Глибина каналу збуту	Оптимальна система збуту
1.	Оформлення замовлення на сайті	Інформування замовника	Нульовий рівень	Продаж продукції, потенційним покупцям

Таблиця 5.21. Концепція маркетингових комунікацій

Специфіка поведінки цільових клієнтів	Застосування плівок ІТО в СЕ
Канали комунікацій, якими користуються цільові клієнти	Безпосередні комунікації з замовником
Ключові позиції, обрані для позиціонування	Збільшення захисних властивостей сонячних батарей для КА
Завдання рекламного повідомлення	Поширення інформації про

	підприємство
Концепція рекламного звернення	Звернення ґрунтується на порівнянні прямих і непрямих конкурентів

### **Висновки до розділу:**

Ринок сонячних батарей для космічних апаратів, в наш час, розвивається досить стрімко, оскільки дослідження космосу є досить актуальною проблемою сьогодення, така ситуація значно підвищує шанси залучити інвесторів до співпраці, що дозволить створити конкуренцію для провідних гравців на ринку. Дана технологія буде користуватися великим попитом, оскільки має високі показники якості та стабільності, які більш кращі ніж у конкурентів за меншу цінову позицію.

## ВИСНОВКИ

Метод формування і технологічні режими були вибрані із аналізу літературного огляду існуючих технологій нанесення оксидів металів у якості просвітлюючих і захисних покриттів, а також їх стабільності і радіаційної стійкості.

Тонкі, прозорі плівки *ITO* і *ZnO* отримували при двох варіантах технологічних режимів: зміні тиску робочої суміші та зміні струму розпорошення.

Детально досліджувались ВАХ і температурні характеристики тільки для *ITO*, оскільки плівки *ZnO* мають малу провідність і низьку оптичну проникність в ультрафіолетовому діапазоні.

Вольт-амперні характеристики плівок *ITO* підпорядковуються лінійному закону. Із збільшенням парціального тиску провідність плівок зменшується, а збільшення струму розпорошення призводить до зростання провідності.

Щодо температурних характеристик, то плівки при низьких значеннях парціального тиску ведуть себе, як металеві плівки, а при більш високих значеннях парціального тиску – як напівпровідники.

Спектральні характеристики *ITO* у всій спектральній області мають коефіцієнт пропускання значно більший ніж у *ZnO*, а завдяки змінам технологічних режимів можна оптимізувати спектральний коефіцієнт пропускання.

Отримані експериментальні характеристики свідчать про істотний вплив технологічних режимів парціального тиску кисню і потужності розпорошення на властивості плівок *ZnO* і *ITO*.

Враховуючи отримані експериментальні результати, відкривається перспектива використання плівок *ITO* у фотоелектричних перетворювачах для сонячних батарей космічних апаратів.

## ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Фаренбрух ,А. Солнечные элементы: Теория и эксперимент / А. Фаренбрух, А.И. Акишин. - М.: НИИЯФ МГУ, 2007. - 209 с.
2. Глиберман А.Я. Кремниевые солнечные батареи / А.Я. Глиберман, А.К. Зайцева. . Ленинград ; Москва: Госэнергоиздат, 1972. 72 с.
3. Chang J.F 2002 (Sept.)."Present Statusand Pros- pects of Photovoltaic Energy Conversion."Proceedings of the Photovoltaic Solar Energy Conversion Conference (C21). pp.93-105.
4. Ehrenreich ,Henry; Martin, John H. 1988 (Sept.). "Solar Photovoltaic Energy. "Physics Today. Vol. 32(No.9); pp.25-32.
5. Balzhiser, Richard E. 1998 (June/July). R&D Status Report. "Fossil Fuel and Advanced System Division. "EPRI Journal. Vol. 2(No.5): pp.49-51.
6. Новые наукоемкие технологии в технике. Энциклопедия. Т. 16, 17. Воздействие космической среды на материалы и оборудование космических аппаратов. Под ред. Л.С. Новикова, М.И. Панасюка. – М.: «ЭНЦИТЕХ», 2000. – 296 с., 276 с.
7. K. Okada, N. Yamamoto, Y. Kameshima,. A. Yasumori and K. J. D. MacKenzie, "Effect of Silica Additive on the Anatase-to-Rutile Phase Transition," Journal of the American Ceramic Society, vol. 84, pp. 1591-1596, 2001.
8. J.-H. Han, D. Lee, C.H.C. Chew,T. Kim, J.J.Pak, A Multi-Virus Detectable Microfluidic Electrochemical Immunosensor for Simultaneous detection of H1N1, H5N1, and H7N9 Virus Using ZnO Nanords for Sensitivity Enhancement, Sensors and Actuators B: Chemical (2015)
9. H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain,. and C. Jagdish, in Semiconducting Transparent Thin Films ~Institute of Physics, Bristol, 1995!, and references therein.

10. Л.С. Новиков, Е.Н. Воронина. Перспективы применения наноматериалов в космической технике. Учебное пособие. – М.: Университетская книга, 2010. – 197 с.
11. J. Kalb, J. A. Dorman, A. Folger, M. Gerigk, V. Knittel, C. S. Plüsch, B. Trepka, D. Lehr, E. Chua, B. H. Goodge, A. Wittemann, C. Scheu, S. Polarz and L. Schmidt-Mende, "Influence of substrates and rutile seed layers on the assembly of hydrothermally grown rutile TiO<sub>2</sub> nanorod arrays," *Journal of Crystal Growth*, vol. 494, pp. 26-35, 2018.
12. E. Akdoğan, M. Mutlu, I. Pezzotti, J. Cano, Perspectives in biosensors, in: *Advances in Biosensors* (2003) 196 pages.
13. O. Kluth, A. Loßffl, S. Wieder, W. Appenzeller, L. Houben, H. Wagner, S. Hoffmann, R. Waser, J. A. A. Selvan, and H. Keppner, Proceedings of the 26th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Anaheim, CA (2001), p. 715.
14. Батавин В.В., Концевой Ю.А., Федорович Ю.В. Измерение параметров полупроводниковых материалов и структур – М.: Радио и связь, 1996.
15. A.G. Ulyashin, B. Eidelman, G. Untila, A. Chebotareva, T. Kost, B.R. Olaisen, E.S. Marstein, A. Holt, A.Yu. Kuznetsov, B.G. Svensson. Proc. 20th Europ. Conf. on Photovolt. Solar Energy Conversion (Barselona, Spain, 2005) p. 1263
16. Кузьмичев А. И, Оптические покрытия. Учебное пособие./А.И. Кузьмичев– СПб: СПбГУ ИТМО, 2008 – 248с.
17. Яковлев П.П. Плазменные покрытия (свойства и применение): учебное пособие / П.П. Яковлев; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 140 с.
18. C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, M. Tucci, L. Serenelli, S., McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace, and A. Javey, "Hole selective contact for silicon solar cells," *Nano Lett.* 22(3), 854–863 (2016)
19. T. Fellmeth, S. Mack, J. Bartsch, D. Erath, U. Jäger, R. Preu, F. Clement, and D. Biro, 20.1% Efficient Silicon Solar Cell With Aluminium Back Surface Field, 2011, *IEEE Electron Device Lett.*, Vol 32, No. 8.

20. M. Bivour, J. Temmler, J. Geissb uhler, S. De Wolf, B. Demarex, "Molybdenum and tungsten oxide: High work function wide band gap contact materials for hole selective contacts of silicon solar cells," Sol. Energy Mater. Sol. Cells (published online, 2015)
21. Риттер Э. Оптоэлектроника. – М.: Радио и связь, 1998. – 370 с.
22. Liao K H, Lin Y S, Macosko, "Hydrothermal Synthesis of Nanosized Titania Powders: Influence of Tetraalkyl Ammonium Hydroxides on Partile Characteristics," Soc., 35 [9] 2645– 2660 (2001).
23. Н. В. Каманина, П. Я. Васильев, Кескинов В. А. Статистическая модель образования фуллеренов на основе квантовохимических расчетов. Обоснование модели и кинетика трансформации в фуллерен // Журнал технической физики. 2014. Т. 86. № 7. С. 84-90
24. Бричков А.С. Физика тонких пленок / М. В. Макаrchук, А. П. Королев // ФГБОУ ВПО «ТГТУ». – 2013. – С. 1-44.
25. A. Rohatgi, M. Kroger, W. Kowalsky, T. Riedl, and D. S. Ruby, "Effective passivation of the low resistivity silicon surface by a rapid thermal oxide/PECVD silicon nitride stack and its application to passivated rear and bifacial Si solar cells," in Proceedings of the 5nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion (2014).
26. C. Battaglia, X. Yin, M. Zheng, I. D. Sharp, T. Chen, S. McDonnell, A. Azcatl, C. Carraro, B. Ma, R. Maboudian, R. M. Wallace and A. Javey, Hole Selective MoOx Contact for Silicon Solar Cells, Nano Lett., 2014, vol. 14, no. 2, pp. 967-971,.
27. T. Hashiguchi, D. Fujishima, De Wolf, T. Hashiguchi, D. Fujishima and C. Ballif, "Low-Temperature High-Mobility Amorphous IZO for Silicon Heterojunction Solar Cells," IEEE J. Photovoltaics (published online, 2015).
28. Ortiz G F, Hanzu I, Djenizian, "Effect of Temperature and Alcohols in the Preparation of Titania Nanoparticles from Alkoxides," J. Am. Ceram. Soc., 81 [11] 2484–2509 (2006).



29. Захаров А.Н., Сочугов Н.С. Полупроводниковые нанокристаллы в биомедицинских исследованиях // Биотехносфера. 2015. № 6 (42). С. 35-40
30. Козика В. В. Экспериментальное исследование золь-гель процесса получения наночастиц оксида титана / В. В. Козика// Успехи в химии и химической технологии. – 2011. – Т. 25. – № 1. – С. 37-39.
31. K. Peters, H. N. Lokupitiya, D. Sarauli, M. Labs, M. Pribil, J. Rathousky', A. Kuhn, D. Leister, M. Stefik, D. Fattakhova-Rohlfing, Adv. Funct. Mater. 2017, 18, 3574
32. A. Crisbasan, D. Chaumont, M. Sacilotti, A. M. Lazar, I. Ciobanu, Y. Lacroute and R. Chassagnon, Appl. Surf. Sci. 358 (2015) 655-659.
33. Брус В. В. Оптические свойства тонких пленок / В. В. Брус, З. Д. Ковалюк, П. Д. Марьянчук // Журнал технической физики. – 2009. – Т. 63. – № 9. – С.
34. L. Lajaunie, F. Boucher, R. Dessapt, and P. Moreau, "Quantitative use of electron energy-loss spectroscopy Mo-M2,3 edges for the study of molybdenum oxides," Ultramicroscopy, vol. 149, pp. 1–8, 2015.
35. B. Ballard, X. Zhu, P. Predecki, and D. Braski, to be presented at the 4th Int. Conf. on Residual Stresses, Aug 9-11, 2001, Baltimore, MD.
36. B. Rech, O. Kluth, T. Repmann, T. Roschek, J. Springer, J. Müller, F. Finger, H. Stiebig and H. Wagner, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 74 (2002) 439.
37. T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan and X. Wu, J. Vac. Sci. Tech. B24 (2012) .
38. Eren TJ, Atar N, Yola ML, Karimi-Maleh H. A sensitive molecularly imprinted polymer based quartz crystal microbalance nanosensor for selective determination of lovastatin in red yeast rice. Food Chem. 2015;185:430-436.
39. B. H. Farnum, H. Chen, L. Zhu, W. Li, H. Liu, A. J. Rieth, P. G. Hoertz, M. K. Brennaman, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 2017, 225, 2468.
40. Коцяк Б. М. Оптика тонкослойных покрытий. // Учебное пособие—СПб: СПбГУ ИТРМО, 2010 – 648с.

41. M. Bivour, J. Temmler, H. Steinkemper, and M. Hermle, "Solar energy materials & solar cells: High work function wide band gap contact materials for solar cells," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 142, pp. 34–41, 2015.
42. Золь-гель технология микро- и наночастиц и нанокомпозитов : учеб. пособ. / А. И. Максимов [и др.] . - СПб : ИХС им. И.В. Гребенщикова, 2016. – 53 с.
43. Чернышев В.В. Особенности формирования анодных оксидов на тантале и цирконии/ В.В. Чернышев, В.И. Кукуев, Ф.А. Тума, Л.Н. Кораблин // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах : ФАГРАН-2006 : Материалы конф. - Воронеж, 2006. - Т. 1. - С. 454 -456
44. P. Gondoni, M. Ghidelli, F. Di Fonzo, M. Carminati, V. Russo, A. Li Bassi, C. S. Casari, *Nanotechnology* 2012, 23
45. Джерпетов Х.А., Патеюк Г.М. Исследование высокочастотного разряда методом зондов. – ЖЭТФ, 2001, т. 33, в. 4, с. 453-461.
46. See, for instance, See K. Zweibel, *Harnessing Solar Power: the Photovoltaic Challenge* H. -W. Schock, *Mat. Res. Soc. Bull.* 19, 33-39 (2005). " Based solar cells."
47. O. Kluth B. Rech, L. Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl, H.W. Schock, *Thin Solid Films* (2013) 354.
48. Тутов Е.А. Кремниевые МОП структуры с металлоксидными полупроводниками / Е.А. Тутов, С.В. Рябцев, Е.Е. Тутов, Ф.А. Тума, Е.Н. Бормонтов // Радиолокация, навигация, связь : XII междун. науч.-техн. конф. - Воронеж, 2006. - Т. 2. - С. 1351-1358
49. Г. Харбеке. Полукристаллические полупроводники. Физические свойства и применения (М., Мир, 1989) с. 82. [Пер. с англ.: *Polycrystalline Semiconductors Physical Properties and Applications*, ed. by G. Harbeke. Springer Series in Solid-State Sciences (1985) v. 57].
50. М. Хокинг, Физика тонких пленок. Учебное пособие / – М.: Мир, 2000. – 516 с

51. M. Scherff, A. Froitzheim, A.G. Ulyashin, M. Schmidt, W.R. Fahrner, W. Fuhs, Proceedings of the International Conference PV in Europe, (2002) 216.
52. А.Н. Жерихин, А.И. Худобенко, Р.Т. Вилльямс, Дж. Вилкинсон, К.Б. Усер, Г. Хионг, В.В. Воронов. Квант. электрон., 33 (11), 975 (2003).
53. Х.С. Валиев, Ж. И. Алферов. Нелинейные металлооксидные полупроводники. Москва, Энергоиздат, 2015, 302 с.
54. A.P. Voitovich, O.V. Goncharova. In: "Physics, chemistry, and application of nanostructures", V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, eds. World Scientific, Singapore, NJ, London, Hong Kong pp. 25-33, (2017).
55. М.А. Ахметоглы, И.А. Андреев, Е.В. Куницина, М.П. Михайлова, Ю.П. Яковлев. Электрические свойства изотипных гетеропереходов II типа, ФТП, т. 81, в.4, с.354, 2017.
56. Demirci G, Doğaç Yİ, Teke M. A selective molecularly imprinted polymer for immobilization of acetylcholinesterase (AChE): an active enzyme targeted and efficient method. J Mol Recognit. 2015;28(11):645-650.